



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TRES DIFERENTES MÉTODOS DE
REMEDIACIÓN DE SUELO TIPO GLEYSOL CONTAMINADO CON
HIDROCARBURO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

I.Q. Gerardo Isaac Alba López

ASESORA:

Dra. Erika Bustos Bustos.

SANDFANDILA, PEDRO ESCOBEDO, QRO., MARZO DEL 2011.





c i d e t e q

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C (CIDETEQ), bajo la dirección de la Dra. Erika Bustos Bustos.

A MIS PADRES...

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

El aumento continuo de la población, su concentración progresiva en grandes centros urbanos, el desarrollo industrial y agrícola ocasionan, día a día, la contaminación de los suelos de forma directa o accidental. En la últimas dos décadas se han hecho adelantos significativos en la regulación de la contaminación del suelo, con un desarrollo paralelo de metodologías para la evaluación y restauración del mismo.

En México, las tecnologías más comunes para la remediación de sitios se encuentran los tratamientos biológicos, químicos y fisicoquímicos. Sin embargo, la selección de la metodología más apropiada requiere del conocimiento del contaminante y las propiedades fisicoquímicas del suelo. Es por eso que en este trabajo de tesis se planteó el realizar una caracterización de un suelo tipo Gleysol contaminado con hidrocarburos procedente de la comunidad de Nuevo Teapa, al sureste del estado de Veracruz, y posteriormente realizar una remediación mediante tres diferentes tratamientos haciendo una comparación en cuanto a su eficiencia de remoción, además de un análisis toxicológico y de costos.

Para la caracterización se tomó una muestra puntual de suelo limpio y contaminado de la zona de estudio; el análisis se realizó mediante las técnicas de: textura, pH, cantidad de materia orgánica, conductividad eléctrica del suelo, capacidad de intercambio catiónico, un análisis elemental por espectroscopía de emisión de plasma, extracción de grasas y aceites por Soxhlet y una determinación de compuestos presentes por cromatografía de gases con detector de masas.

Los tratamientos seleccionados para este trabajo fueron: lavado de suelo con surfactante, un tratamiento biológico con cultivo sólido y la electroremediación.

Para el tratamiento de lavado de suelo se empleó el surfactante Tritón X-114 y se determinaron las mejores condiciones de trabajo en el sistema empleado como su concentración en solución y su flujo a través del suelo para la remoción del contaminante hidrocarburo empleando un reactor cilíndrico, obteniendo una remoción del 11,9 % en un lapso de 5 horas.

Para el tratamiento biológico con cultivo sólido utilizando residuos agroindustriales como son el bagazo y la cachaza de caña, los cuales funcionaron como texturizantes y enmienda de microorganismos (*Aspergillus sp.* y *Clostridium*) para la degradación del contaminante. Se adicionaron micronutrientes y se incubaron las muestras de suelo para el crecimiento y adaptación de los microorganismos, obteniendo una degradación del hidrocarburo del 44,4 % en un período de 15 días.

Para el tratamiento de electroremediación se determinaron las condiciones de trabajo potencial y corriente mediante el uso de electrodos para la aplicación de un campo eléctrico y llevar a cabo la movilidad y remoción del contaminante. Asimismo se determinó el material de los electrodos a emplear, así como el flujo y el electrolito utilizado para este objetivo, logrando una remoción del contaminante del 81,9 % en un tiempo de 3,5 horas.

De igual manera se obtuvo que los tratamientos presentaron una baja (tratamiento biológico), moderada (electroremediación) y una alta toxicidad (lavado de suelo). En cuanto a costos la electroremediación presentó el gasto más alto.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se concluyó que el tratamiento con mayor remoción de hidrocarburo fue el de electroremediación utilizando como electrolito soporte NaOH 0,1 M, con una toxicidad moderada y un costo mayor.

ABSTRACT

The continued increase in population, its concentration in large urban centers and industrial and agricultural development, day after day cause the soil pollution directly or accidental. Only in the last two decades has significant progress been made in regulating for soil pollution, with a parallel development of methodologies for soil assessment and remediation.

In Mexico, the most common technologies for sites remediation are biological, chemical and physicochemical treatment. However, selecting the most appropriate methodology requires knowledge of the contaminant and soil chemical properties. In this thesis was thought to make a characterization of Gleysol soil contaminated with hydrocarbons from Nuevo Teapa community, at southeast of Veracruz, and then perform remediation using three different treatments by comparing in terms of removal efficiency, and a toxicological and cost analysis.

Punctual samples of clean and contaminated soil of the study area were characterized using the techniques of: texture, pH, amount of organic matter, soil electrical conductivity, cation exchange capacity, elemental analysis by plasma emission, extraction of hydrocarbons by Soxhlet determination and organic compounds by gas chromatography with mass spectrometry.

Treatments selected for this study were: soil washing adding surfactant, biological compost using agricultural material and electrokinetic remediation.

For the treatment of soil washing was added surfactant Triton X-114. The best working conditions in the system was determined in agreement its concentration in solution and its flow through the soil for the removal of hydrocarbon pollutant using a cylindrical reactor, obtaining a removal of 11.9% within 5 hours.

For the biological treatment using agro-industrial residues such bagasse and sugar cane bagasse, wich functioned as texturizing and amendment of microorganisms (*Aspergillus sp.* and *Clostridium*) for pollutant degradation. Micronutrients were added and soil samples were incubated for growth and microorganism's adaptation, obtaining an hydrocarbon degradation of 44,4 % over 15 days.

For the electrokinetic treatment conditions work were determinate in agreement of potential and the current for applying an electric field by using electrodes and perform the mobility and pollutant removal. It also determined the electrode material to be used, and the flow and electrolyte used for this purpose, obtaining an hydrocarbon removal of 81,9 % within 3,5 hours.

Also it was found that the treatments had a low (biological treatment), moderate (electrokinetic remediation) and high toxicity (soil washing). Furthermore the electrokinetic remediation presented the higher spending.

Based on the results obtained in this study it was concluded that the treatment with higher efficiency (hrydrocarbon removal) was the electrokinetic remediation using NaOH 0,1M as electrolyte support, with moderate toxicity and a higher cost.

ÍNDICE GENERAL

1. MARCO TEÓRICO.....	2
1.1 Suelo.....	2
1.2 Contaminación del suelo.....	4
1.3 Suelo contaminado con hidrocarburo en México.....	5
1.3.1 Composición y propiedades de hidrocarburos.....	7
1.3.1.1 Hidrocarburos alifáticos.....	8
1.3.1.2 Resinas.....	9
1.3.1.3 Asfaltenos.....	9
1.3.1.4 Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's).....	9
1.4 Tratamientos de remediación de suelo	12
1.4.1 Clasificación de tecnologías de remediación de suelo.....	12
1.4.1.1 Lavado de suelos contaminados	21
1.4.1.2 Remediación biológica con cultivo sólido de suelos contaminados.....	24
1.4.1.3 Electroremediación de suelo contaminado	27
2. ANTECEDENTES.....	32
2.1 Suelo contaminado con hidrocarburo en la zona de Nuevo Teapa.....	32
3. JUSTIFICACIÓN.....	35
4. HIPÓTESIS.....	37
5. OBJETIVO GENERAL.....	37
6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37

CAPÍTULO I. CARACTERIZACIÓN DEL SUELO TIPO GLEYSOL

CONTAMINADO CON HIDROCARBURO.....	40
1.1 Introducción.....	42
1.2 Metodología.....	42
1.2.1 Caracterización del suelo limpio y contaminado.....	42
1.2.2 Determinación de Textura.....	42
1.2.3 Medición de pH.....	46
1.2.4 Determinación de la Materia Orgánica en Suelo	47
1.2.5 Determinación de Conductividad Eléctrica del Suelo	49
1.2.6 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico.....	51

1.2.7 Determinación de Elementos mediante ICP-MS.....	53
1.2.8 Determinación de Hidrocarburo contenido en el Suelo.....	53
1.2.9 Determinación de Compuestos Orgánicos presentes en el Suelo ...	54
1.3 Discusión de resultados.....	55
1.3.1 Determinación de la Textura.....	55
1.3.2 Determinación del pH.....	55
1.3.3 Determinación de la Materia Orgánica en Suelo	56
1.3.4 Determinación de Conductividad Eléctrica del Suelo	57
1.3.5 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico	57
1.3.6 Determinación de Elementos mediante ICP-MS	58
1.3.7 Determinación de Hidrocarburo contenido en el Suelo.....	60
1.3.8 Determinación de Compuestos Orgánicos presentes en el Suelo ...	60
1.4 Conclusiones Preliminares.....	63
CAPÍTULO II. LAVADO DE SUELO TIPO GLEYSOL CONTAMINADO CON HIDROCARBURO EMPLEANDO SURFACTANTE TRITÓN X- 114.....	64
2.1 Introducción.....	65
2.2 Metodología.....	66
2.2.1 Ensamble del reactor.....	66
2.2.2 Determinación de la concentración de trabajo de Tritón X-114...	67
2.2.3 Determinación del flujo para las condiciones de trabajo.....	67
2.2.4 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	68
2.2.5 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento.	68
2.3 Discusión de resultados.....	69
2.3.1 Determinación de la concentración de trabajo de Tritón X-114...	69
2.3.3 Determinación del flujo para las condiciones de trabajo.....	73
2.3.4 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	73
2.3.5 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento.	75
2.4 Conclusiones Preliminares.....	79

CAPÍTULO III. TRATAMIENTO BIOLÓGICO CON CULTIVO SÓLIDO DEL SUELO TIPO GLEYSOL CONTAMINADO CON HIDROCARBURO.....	80
3.1 Introducción.....	81
3.2 Metodología.....	82
3.2.1 Ensamble del sistema.....	82
3.2.2 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	84
3.2.3 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento	84
3.3 Discusión de resultados.....	85
3.3.1 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	85
3.3.2 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento	86
3.4 Conclusiones Preliminares.....	90
CAPÍTULO IV. ELECTROREMEDIACIÓN DE SUELO TIPO GLEYSOL CONTAMINADO CON HIDROCARUBRO.....	91
4.1 Introducción.....	92
4.2 Metodología.....	93
4.2.1 Ensamble del reactor.....	93
4.2.2 Determinación de las mejores condiciones de trabajo (potencial, corriente y flujo).....	94
4.2.3 Selección del material de los electrodos.....	95
4.2.4 Adición de NaOH como electrolito soporte para la electroremediación.....	96
4.2.5 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	97
4.2.6 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento...	97
4.3 Discusión de resultados.....	98
4.3.1 Determinación de las mejores condiciones de trabajo (potencial, corriente y flujo).....	98
4.3.1.1 Determinación del potencial.....	98
4.3.1.2 Determinación de la corriente.....	101
4.3.1.3 Determinación del flujo.....	104
4.3.2 Selección del material de los electrodos.....	105

4.3.3 Adición de NaOH como electrolito soporte para la electroremediación.....	107
4.3.4 Cuantificación de hidrocarburo por la técnica Soxhlet.....	109
4.3.5 Determinación de compuestos orgánicos al final del tratamiento...	110
4.4 Conclusiones Preliminares.....	115
CAPÍTULO V. COMPARACIÓN TÉCNICO-ECONÓMICA DE LOS TRATAMIENTOS.....	116
5.1 Introducción.....	117
5.2 Metodología.....	118
5.2.1 Porcentaje de remoción de hidrocarburos	118
5.2.2 Comparación toxicológica de los tratamientos	118
5.2.3 Comparación económica de los tratamientos	119
5.3 Discusión de resultados.....	120
5.3.1 Porcentaje de remoción de hidrocarburos	120
5.3.2 Comparación toxicológica de los tratamientos.....	129
5.3.3 Comparación económica de los tratamientos	133
5.4 Conclusiones Preliminares.....	136
6. CONCLUSIONES GENERALES.....	137
7. REFERENCIAS.....	140
8. ANEXOS.....	155

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

Tabla 1. Composición de las fracciones químicas contenidas en un petróleo crudo.....	8
Tabla 2. Composición elemental promedio de un petróleo crudo.....	8
Tabla 3. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación de suelo <i>in situ</i> y <i>ex situ</i>	14
Tabla 4. Principales metodologías de remediación térmica y sus efectos en contaminantes de suelo.....	15
Tabla 5. Principales metodologías de remediación biológica y sus efectos en contaminantes de suelo.....	17
Tabla 6. Principales metodologías de remediación fisicoquímica y sus efectos en contaminantes de suelo.....	19
Tabla 7. Tabla comparativa de los tratamientos de remediación en suelos.....	20
Tabla 8. Clasificación de tamaños de partícula del suelo.....	44
Tabla 9. Lista de elementos presentes en el suelo limpio y contaminado.....	59
Tabla 10. Cantidad de Hidrocarburo presente en suelo limpio y contaminado.....	60
Tabla 11. Compuestos detectados por CG-MS del extracto de hidrocarburo del suelo limpio y contaminado en función a su porcentaje de área.....	61
Tabla 12. Compuestos detectados por CG-EM del extracto de hidrocarburo del suelo después del tratamiento de lavado con surfactante en función a su porcentaje de área....	77
Tabla 13. Compuestos detectados por CG-EM del extracto de hidrocarburo del suelo después del tratamiento con cultivo sólido en función a su porcentaje de área.....	88
Tabla 14. Área electroactiva determinada por capacitancia para cada uno de los materiales para los electrodos.....	106
Tabla 15. Compuestos detectados por CG-MS del extracto de hidrocarburo del suelo después del tratamiento de electroremediación en función a su porcentaje de área.....	113
Tabla 16. Porcentajes de remoción de cada tratamiento conforme al hidrocarburo remanente al término de cada uno de ellos.....	120
Tabla 17. Comparación de los compuestos remanentes al final de los tratamientos en razón al suelo contaminado.....	125
Tabla 18. Lista de elementos presentes en el suelo limpio y contaminado.....	126
Tabla 19. Lista de elementos presentes en el suelo al finalizar los tratamientos.....	126
Tabla 20. Resultados de la caracterización del suelo al final del tratamiento de electroremediación con NaOH 0,1 M en comparación al SL y SC inicialmente.....	127

Tabla 21. Porcentaje de toxicidad obtenido para cada extracto de grasas y aceites de la muestras de suelo.....	130
Tabla 22. Comparación de las medidas de tamaño de raíz, tallo y hoja de la planta de frijol para las muestras de suelo tratadas.....	133
Tabla 23. Costo de insumos para cada uno de los tratamiento.....	134
Tabla 24. Costo de los tratamientos empleado para la remoción de hidrocarburo en un suelo gleysol.....	135
Figura 1. Gráfica de la toma clandestina de 1999 a junio del 2008	6
Figura 2. Representación de la pluma típica de contaminación por hidrocarburos, los cuales percolan a través del suelo hasta llegar a mantos freáticos	7
Figura 3. Estructura química de algunos HAP's mencionados.....	11
Figura 4. Representación de la técnica de lavado de suelo.....	21
Figura 5. Representación de una molécula de surfactante no iónico (Tritón X-114) y sus componentes (cabeza y cola).....	22
Figura 6. Esquematización de una micela y las interacciones tanto hidrofílicas (agua) como hidrofóbicas (aceite o grasa).....	23
Figura 7. Representación del sistema general del proceso de la tecnología con cultivo sólido (biopila).....	26
Figura 8. Esquema de un proceso electrocinético y los fenómenos de transporte involucrados en la remediación de suelos contaminados.....	29
Figura 9. Mapa de infraestructura de industria del petróleo, ubicación de la zona de Nuevo Teapa alrededor de refinería, terminal de almacenamiento y distribución.....	32
Figura 10. Ubicación de la toma de muestra de suelo en estudio.....	33
Figura 11. Mapa de tipos de suelo con mayor presencia en México.....	34
Figura 12. Clasificación de las clases texturales del suelo.....	43
Figura 13. Imagen fotográfica de las probetas de Bouyoucos para la determinación de textura del suelo	45
Figura 14. Imagen fotográfica de de la determinación de pH en suelo	47
Figura 15. Representación de una molécula de ácido húmico	48
Figura 16. Imagen fotográfica del vire de color café a verde al valorar con FeSO_4 para la determinación de MO	49

Figura 17. Imagen fotográfica de la medición de la conductividad eléctrica del suelo (sobrenadante).....	50
Figura 18. Representación del intercambio catiónico en suelo	51
Figura 19. Representación de la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en un red cristalina octaédrica creando un déficit de carga atrayendo a un catión monovalente K^+ quedando en posición de cambio.....	52
Figura 20. Representación de la disociación de grupos funcionales en la materia orgánica provocando una carga superficial negativa adsorbiendo cationes intercambiables	52
Figura 21. Equipo de extracción Soxhlet para grasas y aceites. a) alta cantidad, b) media cantidad y c) baja cantidad de grasas.....	54
Figura 22. Representación de una partícula cubierta por hidrocarburo obstruyendo la liberación de iones.....	56
Figura 23. Esquema de la representación de la liberación de los cationes durante su determinación de CIC en el suelo contaminado con hidrocarburo	58
Figura 24. Gráfica de los elementos encontrados por ICP-MS en el suelo limpio y contaminado.....	59
Figura 25. Gráfica comparativa de los compuestos orgánicos contenidos en ambos suelos (SL y SC).....	62
Figuras 26. Imagen fotográfica del reactor de acrílico para el lavado de suelo y sus dimensiones: a) celda de trabajo que contenía al suelo, b) compartimentos de entrada y salida de fluido.....	66
Figura 27. Imagen fotográfica del reactor ensamblado a nivel laboratorio.....	67
Figura 28. Espectro de UV-Vis característico detectado de las muestras con Tritón X-114 a la salida del reactor.....	70
Figura 29. Espectro de UV-Vis evidenciando la disminución de la señal a 405 nm durante la prueba de lavado para la concentración de 4% V/V.....	71
Figura 30. Gráfico de absorción a 405 nm de las muestras respecto al tiempo para la concentración de 4% V/V.....	71
Figura 31. Remoción relativa máxima alcanzada a distintas concentraciones de surfactante Tritón X-114.....	72
Figura 32. Cromatograma del extracto de hidrocarburo presente en el suelo después del lavado de suelo con surfactante Tritón X-114.....	76

Figura 33. Esquema de la remoción de los hidrocarburos durante el tratamiento de lavado con Tritón X-114 en la solución a la salida del reactor y compuestos remanentes en el suelo al final.....	77
Figura 34. Esquema representativo del mecanismo de sorción-desorción del Tritón X-114 en la materia orgánica.....	78
Figura 35. Sistemas de experimentación para el tratamiento biológico.....	83
Figura 36. Sistema de inyección de aire por bombeo para los distintos sistemas.....	83
Figura 37. Cromatograma del extracto de hidrocarburo presente en el suelo al término del tratamiento biológico con cultivo sólido.....	87
Figura 38. Esquema representativo de la degradación de los hidrocarburos durante el tratamiento de biológico y los compuestos remanentes en el suelo al final	88
Figura 39. Imagen fotográfica del reactor ensamblado para la electroremediación.....	93
Figura 40. Imagen fotográfica del montaje experimental para realizar el tratamiento de electroremediación de suelo contaminado.....	94
Figura 41. Imagen fotográfica de la celda de trabajo para determinación de área electroactiva de los materiales.....	96
Figura 42. Espectro de UV-Vis característico detectado de las muestras a la salida del reactor electroquímico a 20 °C.....	99
Figura 43. Comportamiento del sistema a distintos potenciales a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	100
Figura 44. Porcentajes de remoción relativos máximos a distintos potenciales mediante espectrofotometría de UV-Vis a 20 °C.....	101
Figura 45. Porcentajes de remoción relativos máximos de cromóforos en suelo contaminado con hidrocarburo a distintos valores de corriente aplicada al sistema a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	102
Figura 47. Comportamiento del potencial de celda a distintos valores de corriente aplicada durante 210 min de tratamiento electroquímico a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	103
Figura 48. Comportamiento pH respecto al tiempo aplicando distintos valores de corriente al sistema a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	104
Figura 49. Gráfico de absorbancia a 232 nm del efluente del reactor electroquímico a distintos flujos aplicando 2 mA durante 180 min.....	105
Figura 50. Electrodo de malla de Ti utilizado como ánodo después del tratamiento,	

presenciando una capa de óxido (tono azulado).....	106
Figura 51. Electrodo empleado para el tratamiento: a) $\text{Ti} \text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ y b) malla de Ti	107
Figura 52. Comparación de valores de pH del sistema de electroremediación con y sin electrolito respecto al tiempo de tratamiento a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	108
Figura 53. Comportamiento del potencial de celda durante la electroremediación con y sin electrolito respecto al tiempo de tratamiento a 20 °C y un flujo de 1,5 mLmin ⁻¹	109
Figura 54. Cromatograma del extracto de hidrocarburo presente en el suelo después del tratamiento de electroremediación empleando solo agua desionizada.....	111
Figura 55. Cromatograma del extracto de hidrocarburo presente en el suelo después del tratamiento de electroremediación adicionando NaOH 0,1 M como electrolito soporte.....	112
Figura 56. Representación del mecanismo de remoción de los hidrocarburos durante el tratamiento de electroremediación con NaOH 0,1 M, en la solución a la salida del reactor y compuestos remanentes en el suelo al final.....	113
Figura 57. a) Equipo Deltatox, b) Extractos de muestras a analizar y c) Bacterias empleadas.....	118
Figura 58. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento de lavado de suelo con surfactante Tritón X-114.....	122
Figura 59. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento biológico con cultivo sólido.....	123
Figura 60. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento de electroremediación empleando NaOH como electrolito soporte.....	124
Figura 61. Imágenes fotográficas del crecimiento de la semilla de frijol en las muestras de suelo después de cada tratamiento.....	131
Figura 62. Imágenes fotográficas del crecimiento de la semilla de frijol para las muestras de suelo tratadas mediante: (a) tratamiento biológico con cultivo sólido, (b) lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 y (c) electroremediación con NaOH 0,1 M.....	132

LISTA DE ABREVIATURAS.

Á	Amstrongs.
°C	Grados Centígrados.
C	Carbono.
CaCl ₂	Cloruro de Calcio.
CG-EM	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas.
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano.
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico.
CMC	Concentración Micelar Crítica.
COV's	Compuestos Orgánicos Volátiles.
e ⁻	Electrón.
Fe	Hierro.
H	Hidrógeno.
h	Horas.
HAP	Hidrocarburos Poliaromáticos.
HTP	Hidrocarburos Totales del Petróleo.
H ⁺	Protón.
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico.
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy.
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de Potasio.
MO	Materia Orgánica.
Mn	Manganeso (elemento).
N	Nitrógeno.
NaOH	Hidróxido de Sodio.
NaCl	Cloruro de Sodio.
NOM	Norma Oficial Mexicana.
O	Oxígeno (elemento).
OH ⁻	Ion Hidroxilo.
PCB's	Bifenilos Policlorados.
pH	Potencial de Hidrógeno.
S	Azufre (elemento).
SL	Suelo Limpio.
SC	Suelo Contaminado.

MARCO TEÓRICO.

1. Marco teórico.

1.1. Suelo.

El suelo es la parte de la litosfera que se forma a raíz de la desintegración mecánica de las rocas preexistentes, básicamente es una mezcla de materiales sólidos, líquidos (agua) y gaseosos (aire) [1].

El suelo representa un sistema heterogéneo que varía de una región a otra, tanto en composición y estructura química, como en sus propiedades y aplicaciones tales como textura, materia orgánica, pH entre otras. Estas diferencias se pueden atribuir a varios factores, como son:

- Tipo de material geológico de origen.
- Cubierta de vegetación.
- Periodos de erosión.
- Topografía de los terrenos.

Estas propiedades se presentan debido al tamaño granular, que varía desde milímetros hasta centímetros, siendo los más finos (diámetro menor a 1/16 mm) los conocidos como arcillas y limos; los de tamaño intermedio (entre 1/16 y 2 mm) como arenas y los de mayor tamaño (mayor a 2 mm) se denominan gravas. Los primeros presentan baja permeabilidad, clasificándose impermeables al flujo subterráneo, mientras que las arenas y gravas tienen una alta permeabilidad siendo buenos para los acuíferos [2-3].

La arena es de tamaño uniforme (0.02-2.0 mm) aunque de formas irregulares, es químicamente inerte y no tiene carga eléctrica por tanto tiene una baja capacidad de intercambio iónico. El limo (0.002-0.02 mm) presenta características que están entre la arena y la arcilla. La arcilla (< 0.002 mm), posee carga negativa y es el constituyente inorgánico más activo en el suelo; su presencia confiere al suelo una alta capacidad de

intercambio catiónico. Asimismo la fase inorgánica también rige propiedades mecánicas de los suelos como son:

- **Plasticidad.** Propiedad de un material por la que es capaz de soportar deformaciones rápidas, sin rebote elástico, sin variación volumétrica apreciable y sin desmoronarse ni agrietarse.
- **Permeabilidad.** Facilidad de transporte de un fluido en la matriz sólida por unidad de tiempo, propiedad influida por: relación de vacíos, tamaño de sus partículas, composición mineralógica y físico-química, estructura, grado de saturación, existencia de agujeros, fisuras, etc.
- **Resistencia.** Fuerza de oposición a la deformación de la partícula por unidad de área.
- **Compresibilidad.** Facilidad para deformarse la partícula sin perder sus propiedades originales por unidad de área [4].

En tanto, la fracción orgánica es considerada como un polímero tridimensional amorfo compuesto por hidrocarburos aromáticos y alifáticos con cadenas hidrófobas laterales y gran variedad de compuestos polares. Su presencia en el suelo mejora la agregación de partículas produciendo estructuras estables e incrementa la capacidad de intercambio catiónico.

Cuando un suelo tiene un alto contenido de materia orgánica posee una gran porosidad y área superficial, lo que implica una importante retención de compuestos exógenos contaminantes. Componentes como las arcillas presentan esta característica también al otorgar al suelo una alta área superficial, el tipo de sorción (física y/o química) depende de la fracción del suelo con que interactúe el contaminante por ejemplo si el contaminante presente en la fase líquida se retiene en la superficie del suelo por puentes de hidrógeno

existe una sorción física, más si logra penetrar dentro de la fase sólida formando algún enlace iónico estará sorbido químicamente.

Por otro lado las características del suelo incluyen factores como material parental, clima, relieve, actividad de los organismos, cantidad de nutrientes (NO_3 , NH_4 , PO_4 , O_2), humedad, temperatura, pH y tiempo, de ahí las características particulares de cada suelo. Por lo tanto, estos son factores importantes para que puedan presentarse distintos procesos de lixiviación, migración, acumulación de contaminantes, entre otros [5-6].

1.2. Contaminación del suelo.

La contaminación del suelo ha ido en aumento en los últimos años, tanto por el crecimiento de los sectores industriales, como por el uso de fertilizantes y pesticidas, el alojamiento de metales, el derrame de hidrocarburos y muchas otras actividades humanas.

De esta manera, el suelo es un sistema que se encuentra en constante interacción con la litósfera, hidrósfera y atmósfera (ciclos biogeoquímicos); de forma indirecta la presencia de seres vivos en el entorno puede causar un desequilibrio (actividades humanas).

Por otra parte, los contaminantes edáficos se clasifican en endógenos y exógenos, debido a su procedencia, donde la primera es propia del suelo como la acumulación o aumento de toxicidad de elementos presentes en los materiales originales del suelo. Mientras que la segunda es consecuencia de actividades externas al suelo como son las humanas, puesto que puede llegarse a modificar o descargar sustancias a la matriz causando problemas aún más graves.

1.3. Suelo contaminado con hidrocarburo en México.

México se encuentra situado dentro de los llamados “países emergentes” caracterizados por un nivel socioeconómico bajo, sobre todo en zonas donde el sector productivo se dedica a la agricultura. Esta situación trae como consecuencia la insuficiencia de recursos económicos entre los habitantes de dichas zonas. De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Dentro de los compuestos peligrosos comúnmente involucrados en emergencias ambientales, se encuentran los hidrocarburos (gasolinas, combustóleo y diesel) [7].

Lo anterior debido a que México de forma paralela concentra su economía en la industria petrolera, ubicada principalmente en los estados de Tabasco y Veracruz. Así pues, la contaminación del suelo por hidrocarburos del petróleo es un problema común en áreas de explotación y producción. Aunque también es posible encontrar suelos contaminados con altas concentraciones de petróleo crudo y fracciones del mismo debido a inconvenientes durante el transporte de estos (accidentes de tanques en carreteras, fallas mecánicas en ductos del crudo, etc.). En México, las fugas de petróleo crudo así como las ordeñas de los ductos ocurren frecuentemente causando serios problemas de contaminación dando origen incluso a los llamados pasivos ambientales [8-10].

Dentro de los contaminantes tratados, principalmente se encuentran los hidrocarburos, lodos aceitosos, lodos de perforación y recortes de perforación. Cabe señalar, que en la mayoría de las emergencias ambientales están involucrados los hidrocarburos, sin embargo también se incluyen en menor medida sustancias químicas como ácido nítrico, metanol y acrilonitrilo [11-12].

Los hidrocarburos componen la familia de compuestos predominante en un crudo (50-98%), por lo que constituyen uno de los grupos de contaminantes ambientales más importantes en abundancia como en persistencia en distintos sitios ambientales.

Durante el año 2007 se descubrieron un total de 323 tomas clandestinas, la cifra más alta de detección de fugas en la historia de la empresa PEMEX, y hasta junio del 2008 se encontraron 152 al mes (Figura 1). En el 2007 se registraron 270 derrames, lo que representó un volumen derramado de 48 200 barriles provocando pérdidas económicas para la empresa así como también una gran afectación al ambiente, situación que generó una contaminación del suelo [13].

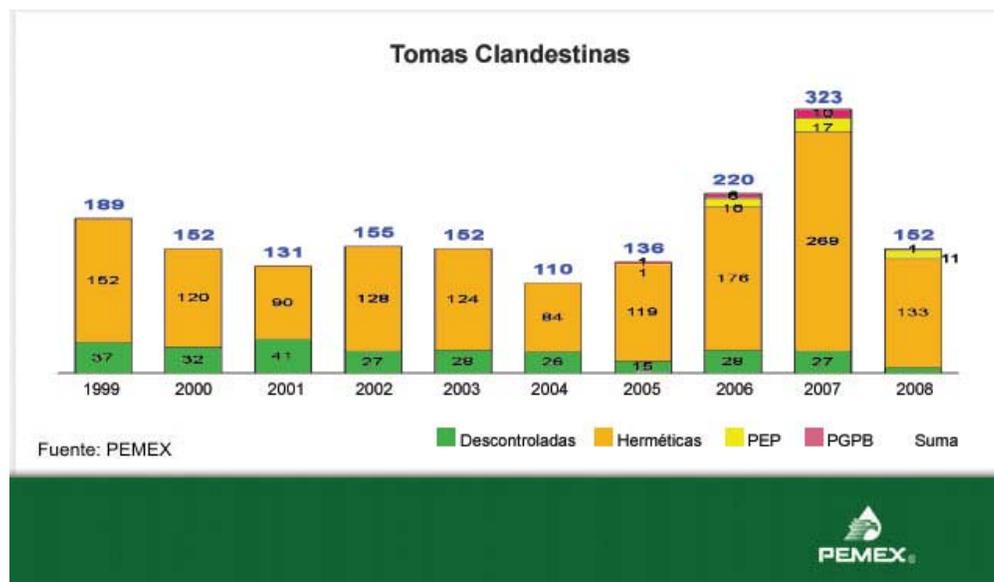


Figura 1. Gráfica de la toma clandestina de 1999 a junio del 2008 [13].

De esta manera, los hidrocarburos forman plumas de contaminación que se originan con el derrame de los mismos en el suelo, donde normalmente el petróleo se mueve hacia las capas subyacentes de la matriz pudiendo alcanzar el nivel de las aguas subterráneas, y moverse en la dirección del flujo de agua alcanzando el manto freático (Figura 2) [14].

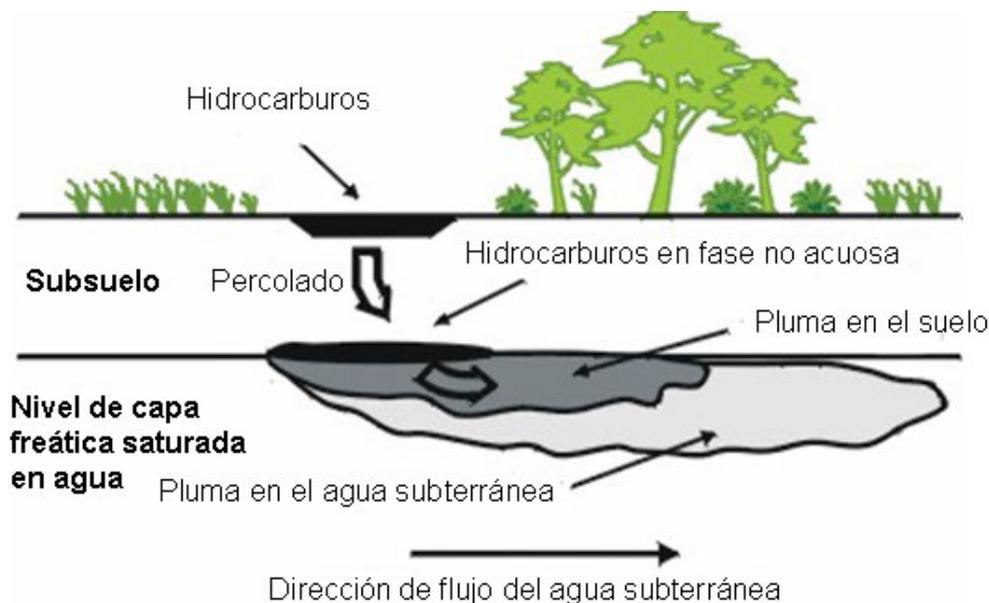


Figura 2. Representación de la pluma típica de contaminación por hidrocarburos, los cuales percolan a través del suelo hasta llegar a mantos freáticos [14].

1.3.1. Composición y propiedades de los hidrocarburos.

La composición del crudo puede dividirse en cuatro grupos: alifáticos (o saturados), aromáticos, polares o resinas y asfaltenos, mostrados en la Tabla 1, y está condicionada por la predominancia de los compuestos tipo hidrocarburo (HC) presentando elementos como: C, H, S, O, N y metales como el níquel y el vanadio como se observa en la Tabla 2.

Los HC mayoritariamente son compuestos alifáticos de cadena lineal (n-alcenos, parafinas), alcanos ramificados (en menor cantidad), cicloalcenos o naftenos y cantidades variables de hidrocarburos aromáticos (HAP's) y en menor proporción la fracción de asfaltenos que son compuestos más polares, pudiéndose encontrar hidrocarburos heterocíclicos, hidrocarburos oxigenados y agregados de alto peso molecular [15].

Tabla 1. Composición de las fracciones químicas contenidas en un petróleo crudo [16].

Fracción	Composición
Alifáticos	n-Alcanos, alcanos ramificados, cicloalcanos.
Aromáticos	Hidrocarburos monoaromáticos, diaromáticos, aromáticos policíclicos (HAP).
Resinas	Agregados de piridinas, tiofenos, sulfóxidos y amidas.
Asfaltenos	Agregados de HAP, ácidos nafténicos, sulfuros, ácidos grasos, fenoles polihidratados.

Tabla 2. Composición elemental promedio de un petróleo crudo [16].

Elemento	% en peso	Elemento	ppm
C	83 – 87	V	5 – 1500
H	10 – 14	Ni	3 – 1200
S	0,05 – 6	Fe	0,04 – 120
N	0,1 – 2,5	Cu	0,2 – 120
O	0,5 – 1,5	Co	0,001 - 12
		Si	0,1 – 5
		Pb	0,001 – 0,2
		Hg	0,03 – 0,1

1.3.1.1. Hidrocarburos alifáticos.

Los alifáticos incluyen alcanos ramificados y de cadena lineal; cicloalcanos con diferente número de anillos y cadenas laterales. El patrón de enlace de los hidrocarburos alifáticos permite una distribución uniforme de la carga electrónica y por tanto son moléculas no polares o ligeramente polares. La fuente de sus interacciones electromagnéticas es función del movimiento aleatorio de la nube de electrones que circundan la molécula. Constantemente la distribución de la nube electrónica cambia de manera aleatoria

provocando fluctuaciones polares que cambian la superficie molecular. Aunque no se forman configuraciones polares, temporalmente se crean dipolos.

1.3.1.2. Resinas.

El grupo de las resinas se define como la fracción de compuestos que son solubles en n-alcanos (pentano) y solventes aromáticos (tolueno) e insolubles en acetato. Esta fracción está compuesta por hetero-compuestos con átomos polares como nitrógeno, azufre y oxígeno. Entre los compuestos representativos se pueden mencionar los ácidos nafténicos, mercaptanos y tiofenos. Los compuestos polares de bajo peso molecular se forman como consecuencia de la degradación microbiana de compuestos alifáticos y aromáticos, de los cuales se han identificado principalmente cetonas, ácidos grasos y esterres, además de cicloalifáticos y aromáticos.

1.3.1.3. Asfaltenos.

Finalmente los asfaltenos son la fracción más pesada del crudo, insolubles en alcanos como pentano o hexano; se forman debido a la oxidación de las resinas naturales, presentándose como precipitados de color oscuro formando una solución coloidal conocida como asfalto. Estos compuestos están formados por una larga cadena de compuestos alifáticos y compuestos nafténicos mostrando uniones o conexiones alrededor de compuestos aromáticos polinucleares.

1.3.1.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).

Los hidrocarburos aromáticos sencillos son compuestos tales como el tolueno, benceno, xileno, naftalenos y bifenilos. Los aromáticos tri y policíclicos (HAP), presentes en menor cantidad son: fenantreno, antraceno, criseno, benzofluoreno y pireno. La estructura de anillos en estas moléculas es simétrica y se distribuyen en forma de láminas con nubes de electrones sobre y debajo del plano de la molécula. Los patrones de enlaces les proporcionan cierta polaridad, ya que las nubes de electrones alrededor de la molécula

pueden ser deformadas por moléculas adyacentes dando como resultado una carga parcial positiva o negativa.

A pesar de que la concentración de HAP son variables y en una proporción menores a los compuestos alifáticos presentes en un crudo de petróleo; éstos son más peligrosos puesto que son altamente tóxicos y cancerígenos [17].

Los HAP's constituyen una familia de compuestos ampliamente distribuida en el medio ambiente, los cuales se caracterizan por contener dos o más anillos bencénicos unidos entre sí. La mayoría contiene solamente carbono e hidrógeno y son siempre estructuras polinucleares de tipo aromático (conocidos también como hidrocarburos polinucleares). Los HAP's son sustancias lipófilas con tendencia a incrementar con el aumento de su masa molecular.

Ciertamente el petróleo contiene HAP de manera natural aunque en concentraciones bajas (alrededor del 1%), y en todo caso, estos dependen en gran medida del origen del crudo. Lo que resulta más claro y preocupante es que se forman a partir de la oxidación o combustión incompleta del petróleo y sus derivados, y en general, de todo tipo de materia orgánica como carbón, tabaco, o vegetación en general, o en procesos de pirólisis y piro-síntesis. De ahí que estos compuestos se presentan en fracciones con puntos de ebullición por encima de los 370 °C [18-20].

Las características físicas y químicas de los HAP varían de acuerdo con su peso molecular, y en consecuencia en su distribución y efecto en el ambiente, así como en los sistemas biológicos. Las propiedades fisicoquímicas de los HAP son:

- Escasa solubilidad.
- Baja constante de Henry.
- Baja presión de vapor.
- Un elevado coeficiente de repartición agua octanol (k_{ow}).
- Un bajo coeficiente de repartición de carbono orgánico (k_{oc}).
- Un alto factor de bio-concentración (fbc).

Se han identificado por la U.S. EPA, 16 HAP como prioritarios en el medio ambiente, por ser altamente contaminantes y cancerígenos. Estos son el naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3,cd)pireno (Figura 3) [21].

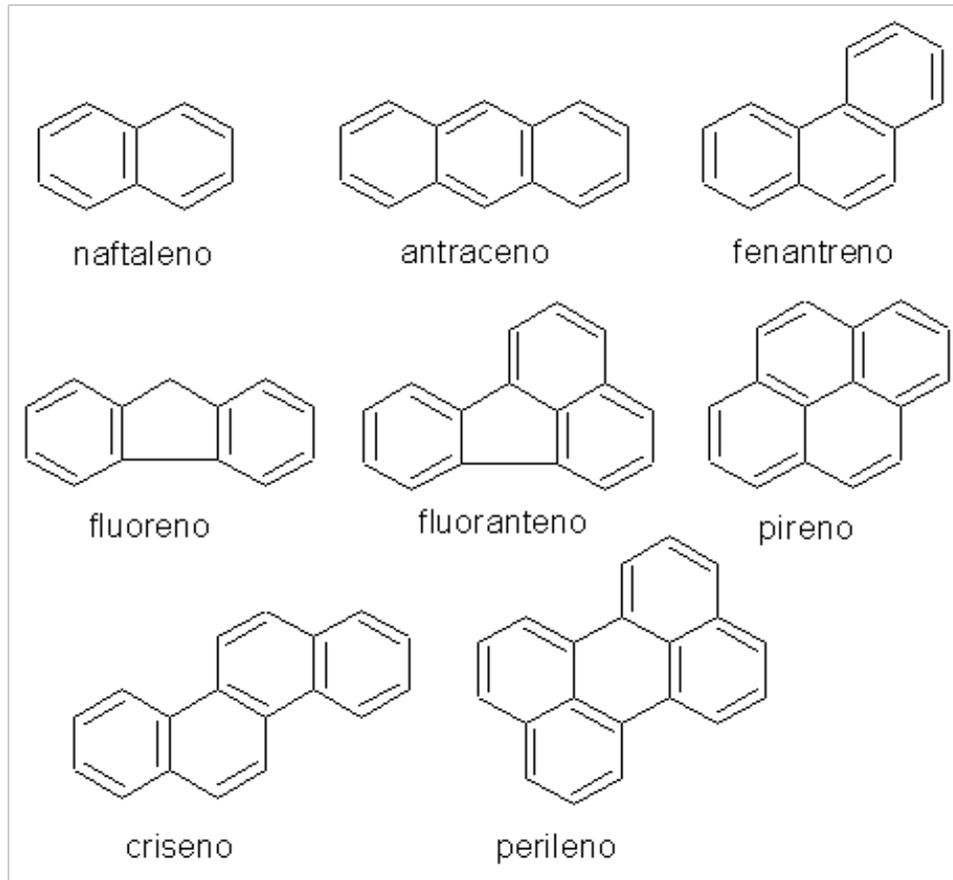


Figura 3. Estructura química de algunos HAP mencionados.

1.4. Tratamientos de remediación de suelo contaminado con hidrocarburo.

Anteriormente los suelos contaminados tradicionalmente eran escarados para su disposición en un relleno sanitario o aislados en el sitio por el uso de distintas “barreras” para prevenir el movimiento de los contaminantes fuera del sitio o estar en contacto con los humanos. En términos de manejo de riesgos, estos enfoques estaban encaminados a controlar la vinculación entre el sitio peligroso y un posible receptor sin tratar la fuente de contaminación. Las primeras aproximaciones en cuanto a la contención del sitio contaminado estaban basadas justamente en la limitada comprensión del comportamiento del contaminante probando ser inadecuadas.

Por lo anterior, el tratamiento de suelos contaminados y / o mitigación del riesgo es de gran interés actualmente, tendencia impulsada por cambios en la regulación en la Unión Europea, así como en otros países en donde el suelo contaminado se trata como residuo aún sin un previo tratamiento. Esta situación ha originado la implementación y difusión de información relacionada a tratamientos de rehabilitación, por lo que ahora hay fuentes de datos sobre la capacidad de los tratamientos y posibles costos de proyectos [22].

1.4.1. Clasificación de tecnologías de remediación de suelo.

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras, en base a los siguientes principios: (I) estrategia de remediación; (II) lugar en que se realiza el proceso de remediación, y (III) tipo de tratamiento. Es importante mencionar que cada una de estas clasificaciones proporciona diferente información acerca de las tecnologías de remediación. A continuación se describen con más detalle las clasificaciones anteriores [23].

- I. Estrategia de remediación.** Existen tres estrategias básicas que pueden usarse separadas o en conjunto, para remediar la mayoría de los sitios contaminados según la literatura [7]:

- a. **Destrucción o modificación de los contaminantes.** Este tipo de tecnologías pretende alterar la estructura química del contaminante.
- b. **Extracción o separación.** Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas como volatilización, solubilidad, carga eléctrica, entre otros. Esta estrategia es utilizada principalmente en matrices de suelo con buena permeabilidad y en donde el contaminante es fácilmente desorbido de la matriz para su remoción, así como de evaporarse si se encuentra en fase gaseosa o cuenta con un valor de volatilidad alto.
- c. **Aislamiento o inmovilización del contaminante.** Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos, lo que recrea un confinamiento en el sitio o disposición fuera de él para un posible tratamiento posterior.

II. Lugar de realización del proceso de remediación. En general, se distinguen dos tipos de tecnología [7]:

- a. ***In situ*.** Son las aplicaciones en las que los contaminantes son removidos del suelo contaminado sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, el tratamiento se realiza en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- b. ***Ex situ*.** La realización de este tipo de tecnologías requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse cerca del sitio (*on site*) o lejos de él (*off site*). En la Tabla 3 se presenta un resumen de las ventajas y desventajas de ambos tipos de tecnología.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación de suelo *in situ* y *ex situ*.

	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Permiten tratar el suelo sin necesidad de excavar ni transportar. • Potencial disminución en costos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor tiempo de tratamiento. • Más seguros en cuanto a uniformidad: es posible homogeneizar y muestrear periódicamente.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Mayores tiempos de tratamiento. • Pueden ser inseguros en cuanto a uniformidad: heterogeneidad en las características del suelo. • Dificultad para verificar la eficacia del proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesidad de excavar el suelo. • Aumento en costos e ingeniería para equipos. • Debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminante.

III. Tipo de Tratamiento. Existen principalmente tres tipos de tratamientos y son debido al principio utilizado en la tecnología y al enfoque del tratamiento clasificándose en térmicos, biológicos y físicoquímicos, aunque cabe destacar que en mucho de los casos, se lleva a cabo una combinación de estos procesos ofreciendo una mayor efectividad en la remediación [7].

- a. **Térmicos.** Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo. Estos tratamientos para contaminantes orgánicos implican altas temperaturas ($>1\ 000\ ^\circ\text{C}$) como la incineración o vitrificación, donde destruyen el contaminante y parte importante de la matriz. En estos tratamientos también se consideran procesos en dos pasos, en los cuales los contaminantes son desorbidos a bajas temperaturas ($<600^\circ\text{C}$) y después son quemados; algunas propiedades del suelo esenciales pueden ser mantenidas a bajas temperaturas. En la Tabla 4 puede observarse en resumen los efectos de este tipo de tratamiento [22].

Tabla 4. Principales metodologías de remediación térmica y sus efectos en contaminantes de suelo: \checkmark =proceso principal, $\checkmark\checkmark$ =proceso secundario limitado al contaminante afectado.

Proceso de Tratamiento	Destrucción/Degradación	Separación sólida	Extracción	Estabilización
Desorción Térmica	$\checkmark\checkmark$		\checkmark	
Incineración	\checkmark		$\checkmark\checkmark$	
Vitrificación		$\checkmark\checkmark$		\checkmark

- b. **Biológicos.** Tanto microorganismos, invertebrados terrestres y plantas han sido utilizados o explotados como agentes potenciales para la remediación biológica de suelos, basados en las actividades microbiológicas y/o metabólicas para degradar, destruir, así como transformar o remover los

contaminantes a productos metabólicos inocuos. Éstos pueden involucrar la aumentación de poblaciones nativas o la manipulación del medio para implementar la eficacia de estas poblaciones.

La habilidad de los microorganismos para degradar compuestos orgánicos xenobióticos se deriva de su co-evolución con los compuestos naturales que tienen estructuras moleculares análogas y por el desarrollo de la actividad catabólica mediante la adaptación del sitio, extendiéndose a largos periodos de tratamiento. La degradación en su mayoría involucra consorcios microbianos y puede ser llevada a cabo en el sitio, fuera de él o en reactores biológicos. En la Tabla 5 se presentan en resumen los efectos de este tipo de tratamiento [22, 24-25].

Tabla 5. Principales metodologías de remediación biológica y sus efectos en contaminantes de suelo: √=proceso principal, √√=proceso secundario limitado al contaminante afectado.

Proceso de Tratamiento	Destrucción/Degradación	Extracción	Estabilización
Actividad Microbiana			
Landfarming	√	√√	√
Bioreactor	√		√√
Biolixiviación		√	
Composteo	√	√√	√
Biopila	√	√√	√
Actividad Planta			
Fitoestabilización	√√	√√	√
Fitoextracción	√√	√	√√
Fitodegradación	√	√√	√√

- c. **Fisicoquímicos.** Este tipo de tratamientos utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Cabe señalar que estos sistemas pueden ser usados en conjunción con enfoques de atenuación, o en el caso de aguas subterráneas transformar los contaminantes a una forma más aceptable obteniendo a largo plazo una remediación del suelo. En algunos casos, los tratamientos fisicoquímicos pueden implementar la efectividad de la degradación biológica de los contaminantes o indirectamente su destrucción. La remoción de los contaminantes recae en el entendimiento de su comportamiento físico en su ambiente.

Estos procesos son mayormente efectivos en suelos de textura más grande o gruesa, aunque en fracciones más finas de la matriz puede extenderse su aplicabilidad, y para contaminantes que son más solubles y volátiles. Este tratamiento se puede llevar a cabo introduciendo vapor o aire de arrastre, extrayéndolo o capturando los contaminantes para su posterior tratamiento, o mediante un lavado de suelo solubilizando los mismos, aunque para compuestos hidrofílicos o que presentan una baja solubilidad en fase acuosa y que tienen una fuerte afinidad para fracciones particulares del suelo (ej. HAP y materia orgánica) llegan a limitar el proceso. De esta manera, el equilibrio puede ser cambiado a favor de la fase acuosa alterando las propiedades químicas del suelo, por ejemplo, a través de la adición de surfactantes o manipulando el pH.

Químicamente los procesos se han usado ampliamente para destruir o convertir los contaminantes en compuestos menos tóxicos para extraerlos o inmovilizarlos. Recientes investigaciones se han enfocado en el desarrollo de estas dos opciones; en la oxidación o reducción y la extracción de contaminantes. En la literatura se sugiere que los tratamientos químicos pueden ser muy específicos para algunos contaminantes, así como aplicables a un amplio tipo de matrices teniendo una mezcla perfecta puede lograrse una solución. Sin embargo, la adición de compuestos químicos a los suelos puede causar un problema si no reacciona completamente y no provee un proceso efectivo. La inclusión de agentes oxidantes se ha estudiado en varias ocasiones, como es la utilización de ozono o agentes formadores de radicales en fase lodo o acuosa, en donde la efectividad de algunos agentes se ve disminuida por la presencia de materia orgánica propia del suelo (siendo complicada su interacción) así como el transporte de la fase gaseosa a través de los poros, situación que causa distintos factores de heterogeneidad retardando así el tratamiento. En la Tabla 6 se observan distintos procesos fisicoquímicos de manera simple [22].

Tabla 6. Principales metodologías de remediación fisicoquímica y sus efectos en contaminantes de suelo: √=proceso principal, √√=proceso secundario limitado al contaminante afectado.

Proceso de Tratamiento	Destrucción/Degradación	Extracción	Estabilización
Solidificación	√√		√
Extracción de Vapor		√	
Inyección de aire	√√	√	
Oxidación	√	√	√
Reducción	√√	√	√
Lixiviación	√	√√	√
Lavado	√√	√	
Electroremediación	√√	√	

De manera general podemos resumir los tipos de tratamientos en cuanto a su tiempo de remoción de contaminantes, y posibles requerimientos para llevarse a cabo. En la Tabla 7 se puede ver una comparación de éstos.

Tabla 7. Tabla comparativa de los tratamientos de remediación en suelos.

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de pocos recursos para llevarlo a cabo. • Tiene un costo moderado. • Es una técnica limpia, no genera muchos residuos tóxicos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Precisa mantener las condiciones favorables para los microorganismos durante el proceso. • Requiere de tiempos prolongados para la remoción de los contaminantes.
Térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta tiempos de remoción cortos. • Es efectivo para emergencias con contaminantes de alto peso molecular. 	<ul style="list-style-type: none"> • Costos muy altos de operación. • Implica la generación de gases residuales, algunas veces más tóxicos. • Requiere de condiciones de operación muy controladas.
Fisicoquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Tiene moderados costos de operación. • Exhibe tiempos relativamente cortos de operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de procesos de separación de componentes. • Algunas veces se modifican significativamente las propiedades fisicoquímicas del suelo tratado.

1.4.1.1. Lavado de suelos contaminados.

El lavado de suelo consiste en inyectar agua con o sin agentes surfactantes o extractantes en el suelo para movilizar los contaminantes, para luego extraerlos y depurarlos. Los contaminantes sorbidos en las partículas finas del suelo son removidos con el uso de soluciones acuosas en un suelo excavado. De esta manera se reduce el volumen del material contaminado, ya que las partículas finas son extraídas del resto del suelo. Este método considera la solubilidad de los contaminantes en agua, sin embargo para aquellos compuestos no solubles como los hidrocarburos consideran el uso de surfactantes o agentes extractantes para su movilización (Figura 4).



Figura 4. Representación de la técnica de lavado de suelo.

El lavado de suelos se ha utilizado con éxito para tratar suelos contaminados con hidrocarburos, HAP, bifenilos pliclorados (PCB), pesticidas y metales pesados. Además, por medio de una inundación del suelo pueden recuperarse compuestos inorgánicos (metales), y tratarse compuestos orgánicos volátiles (COV), gasolinas y pesticidas.

Los surfactantes o tensoactivos utilizados en el lavado de suelo son especies químicas que poseen una parte hidrofóbica y una hidrofílica, y pueden ser alifáticas o aromáticas; siendo la parte hidrofílica la parte polar de la molécula, la cual presenta grupos funcionales que pueden ser neutros (Figura 5), o estar cargados, ya sea negativa (grupo aniónicos) o positivamente (grupos catiónicos) [26].

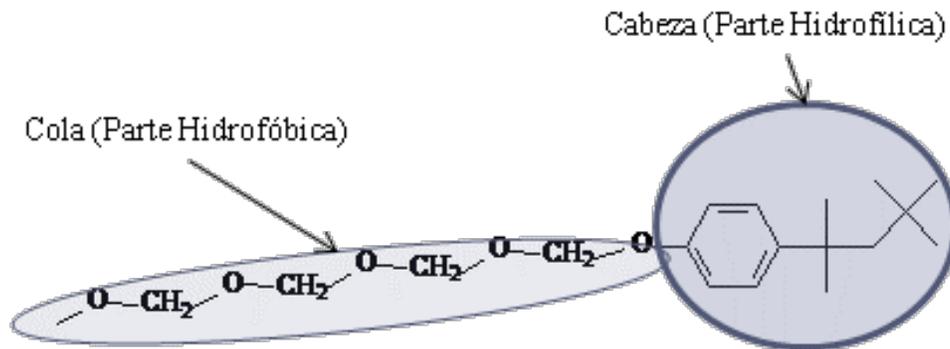


Figura 5. Representación de una molécula de surfactante no iónico (Tritón X-114) y sus componentes (cabeza y cola).

Existe una gran variedad de surfactantes naturales y sintéticos dependiendo del grupo hidrofílico y de la cadena alquílica. De acuerdo al grupo de cabeza se clasifican en catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitteriónicos. La cadena no polar suele ser habitualmente un hidrocarburo que puede ser lineal o ramificado [26].

Cuando los surfactantes se disuelven en agua a partir de una concentración determinada se denomina “concentración crítica micelar” (CMC), en esta concentración las moléculas o iones de los surfactantes comienzan a asociarse en unidades más complejas llamadas micelas o agregados micelares (Figura 6). Una micela típica consta de 50 a 120 monómeros.

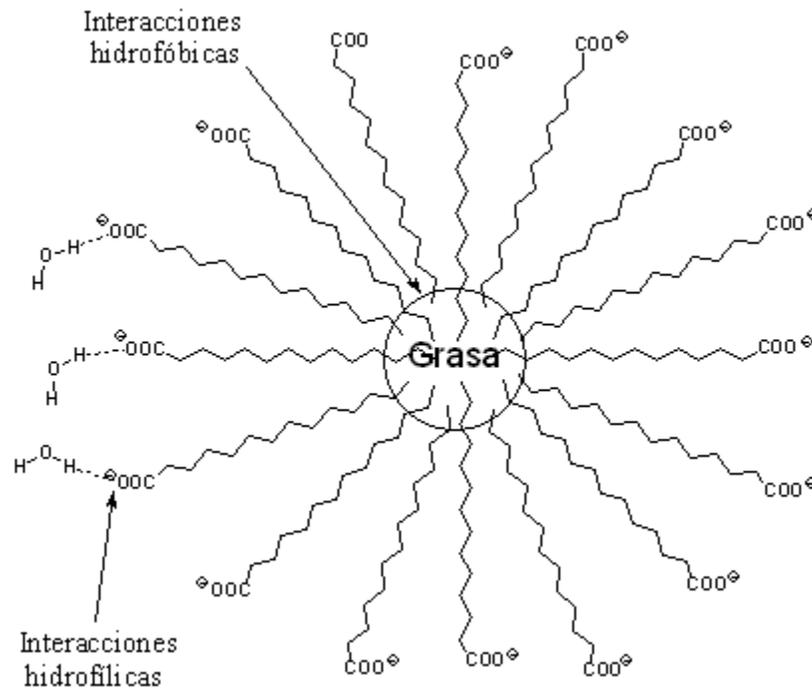


Figura 6. Esquematación de una micela y las interacciones tanto hidrofílicas (agua) como hidrofóbicas (aceite o grasa).

Se tienen diferentes tipos de agentes tensoactivos dependiendo de su tamaño, peso molecular y solubilidad: micelas (2000-6000 g/mol, 30-60 Å), micelas inversas (2000-6000 g/mol, 40-80 Å), microemulsiones (105 -106 g/mol, 50-100 Å), vesículas (>107 g/mol, 3000-10000 Å), monocapas y bicapas [27-29].

Una de las propiedades más importantes de estas estructuras es su alta capacidad para asociar o solubilizar solutos de diferente carácter y naturaleza. Estos solutos pueden interactuar electrostáticamente, hidrofóbicamente o por una combinación de ambos efectos; esta asociación produce incrementos en la solubilidad del contaminante que pueden alcanzar varios órdenes de magnitud [30]. Por otra parte los surfactantes son capaces de mejorar la transferencia de masa de compuestos orgánicos hidrofóbicos de una fase sólida a una acuosa, debido a que disminuyen la tensión superficial y por lo tanto es como mejora el tratamiento de lavado [30-33].

Debido a estas propiedades de los surfactantes y de la gran afinidad que tienen por los compuestos no polares, algunos investigadores han empleado a los de surfactantes en el proceso electrocinético para la remoción de hidrocarburos, como el polieoxietilen-7,5-octilfenil éter (Tritón X-114), el polioxietilen (20) sorbitan monolato (Tween 80) ambos no iónicos, y el dodecil sulfonato de sodio (SDBS) aniónico; cabe señalar también que el porcentaje de remoción es afectado por la interacción que pudiese tener el surfactante con el suelo [34].

Aunque las soluciones utilizadas y los solventes pueden alterar las propiedades fisicoquímicas del suelo, es difícil tratar suelos poco permeables o heterogéneos. Los surfactantes usados en el lavado pueden adherirse al suelo y disminuir su porosidad; así como también, los fluidos pueden reaccionar con el suelo reduciendo la movilidad de los contaminantes.

En general, se requiere pre-tratar los suelos con alto contenido de materia orgánica y es necesario tratar los residuos generados. El lavado de suelos es una tecnología de corto a mediano plazo y el costo en promedio es de \$ 1 800 /m³ [26].

1.4.1.2. Remediación biológica con cultivo sólido de suelos contaminados.

La bioremediación ha sido preferentemente utilizada para la degradación de compuestos orgánicos con el fin de resolver la problemática de disposición de residuos orgánicos y la producción de enzimas, hongos, etc. [35]. Investigaciones recientes reportan resultados satisfactorios con el empleo de tecnologías de cultivo sólido, la cual utiliza la estrategia de composteo siendo un proceso controlado por el cual pueden tratarse suelos y sedimentos contaminados con compuestos orgánicos biodegradables, y al final obtener subproductos inocuos estables.

Para desarrollar el cultivo sólido el material contaminado se mezcla con residuos agroindustriales como aserrín, paja de avena, bagazo de caña, naranja; los que sirven como texturizantes o enmiendas, ya que son sustancias orgánicas sólidas biodegradables, las cuales son adicionadas para mejorar el balance de nutrientes, así como para asegurar una mejor aireación mejorando la porosidad del medio y por tanto la aerobiosis, así como fuente de carbono y de microorganismos lignolíticos [36-37]. Los sistemas de composteo incluyen tambores rotatorios, tanques circulares, recipientes abiertos y biopilas.

Los procesos de composteo pueden aplicarse para tratar suelos y sedimentos contaminados con compuestos orgánicos biodegradables. El composteo se ha usado con éxito para la remediación de suelos contaminados con clorofenoles, gasolina, HTP, HAP, y se ha demostrado también una reducción en la concentración y toxicidad de explosivos hasta niveles aceptables, los cuales se han adoptado con mayor formalidad en los últimos años [24, 38-39].

En la práctica y en general, una de las tecnologías de composteo más utilizada para el tratamiento de extensas áreas de suelos contaminados principalmente por HTP, se lleva a cabo en condiciones aerobias y se conoce como biopilas, bioceldas, pilas de composteo o sistemas de co-composteo.

Las biopilas, son una forma de composteo en el cual, además de agentes de volumen, se le adiciona al sistema agua y nutrientes, y se coloca en áreas específicas para su tratamiento, que incluyen sistemas para coleccionar lixiviados y alguna forma de aireación (Figura 7).

Existen dos sistemas de biopilas mayormente empleados para el tratamiento de suelos contaminados: las biopilas alargadas y las biopilas estáticas. La diferencia entre ambas tecnologías radica en el método de aireación que se emplea para proveer de oxígeno el proceso de composteo. En los sistemas estáticos, el material se airea por inyección (sopladores) o extracción (bombas de vacío) a través de tuberías perforadas, las cuales son colocadas debajo de la pila, lo cual implica una aireación forzada a través del suelo. En el caso de las biopilas alargadas, es necesario el uso periódico de equipos móviles o de volteo (tractores) para este fin.

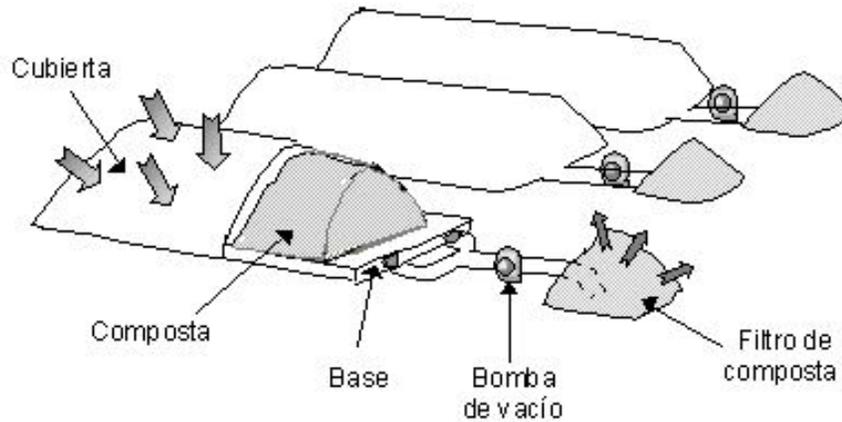


Figura 7. Representación del sistema general del proceso de la tecnología con cultivo sólido (biopila).

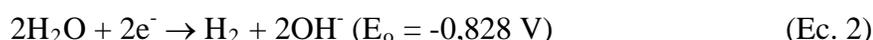
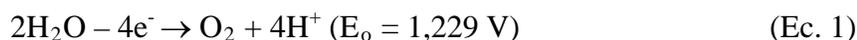
Algunas limitaciones de estos procesos son: la necesidad de espacio, necesidad de excavar el suelo contaminado, lo que puede provocar la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV), el incremento volumétrico del material a tratar, además de que no pueden tratarse metales pesados.

El costo de esta tecnología depende de la cantidad y fracción de suelo a tratar; la disponibilidad de agentes de volumen, tipo de contaminantes y proceso, la necesidad de tener tratamientos previos y/o posteriores y la necesidad de equipos para control de COV. Este tratamiento es un proceso que puede llevar desde algunas semanas hasta varios meses. Los costos típicos se encuentran alrededor de \$ 1500/m³ [22].

1.4.1.3. Electroremediación de suelo contaminado.

El tratamiento electroquímico llamado también remediación electrocinética es una tecnología en desarrollo que aprovecha las propiedades conductivas del suelo, cuyo objetivo es separar y extraer contaminantes orgánicos e inorgánicos (metales) de suelos, lodos y sedimentos con el uso de un campo eléctrico que permite remover las especies cargadas (iones) implicando la aplicación de una corriente directa de baja intensidad (del orden de mAcm^{-2}) entre un electrodo positivo y uno negativo (ánodo y cátodo respectivamente) saturando la matriz generalmente con agua o algún otro líquido con una sal que actúe como medio iónico [5-6].

La acción del electrolito permite transportar el contaminante hacia los pozos en donde será extraído. Al contrario del arrastre de fluidos, esta técnica permite establecer una migración dirigida, la cual evita la dispersión del contaminante fuera de la zona de tratamiento. Además de que una parte importante es el proceso de electrólisis del agua, produce una disociación que genera iones hidrógeno (H^+) en el ánodo y iones hidroxilo (OH^-) en el cátodo, liberando oxígeno e hidrógeno respectivamente (Ec. 1 y 2).



La disociación del agua genera un pH ácido cerca del ánodo, debido a la generación de los protones (H^+), y alcalino cerca del cátodo, por la producción de hidroxilos (OH^-). No obstante en la celda electrolítica ocurren tres distintos tipos de mecanismo de transporte o fenómenos electrocinéticos, los cuales ocurren debido a la imposición de un campo eléctrico y que conducen los contaminantes hacia los electrodos correspondientes para su remoción, estos fenómenos son: la electromigración, electroósmosis y electroforesis. Siendo los dos primeros los que ejercen la mayor influencia en el transporte del contaminante. A continuación se describe cada uno (Figura 8).

1. **Electromigración.** Es un fenómeno en el cual los iones en solución y los coloides que tienen carga eléctrica (especies iónicas) se mueven en la fase líquida hacia el electrodo de carga opuesta. Este mecanismo de transporte es predominante para la remoción de especies inorgánicas, como metales pesados. La naturaleza no iónica de los compuestos orgánicos propicia a que este mecanismo sea no significativo en el tratamiento.
2. **Electroósmosis.** Es un fenómeno de transporte en el cual la solución junto con las sustancias que se suspenden en él (coloides con y sin carga eléctrica), fluyen hacia uno de los electrodos (normalmente hacia el cátodo) bajo la influencia de un gradiente hidráulico y de potencial de los iones generados hacia el electrodo polarizado con carga opuesta de forma paralela sobre la superficie de la partícula de suelo parcialmente cargada, inducido al aplicar un campo eléctrico externo [41].
3. **Electroforesis.** Consiste en el movimiento de partículas cargadas (coloides, partículas de arcilla, bacterias, etc.) bajo la influencia de un campo eléctrico por una aplicación de baja corriente o gradiente eléctrico [42-44].

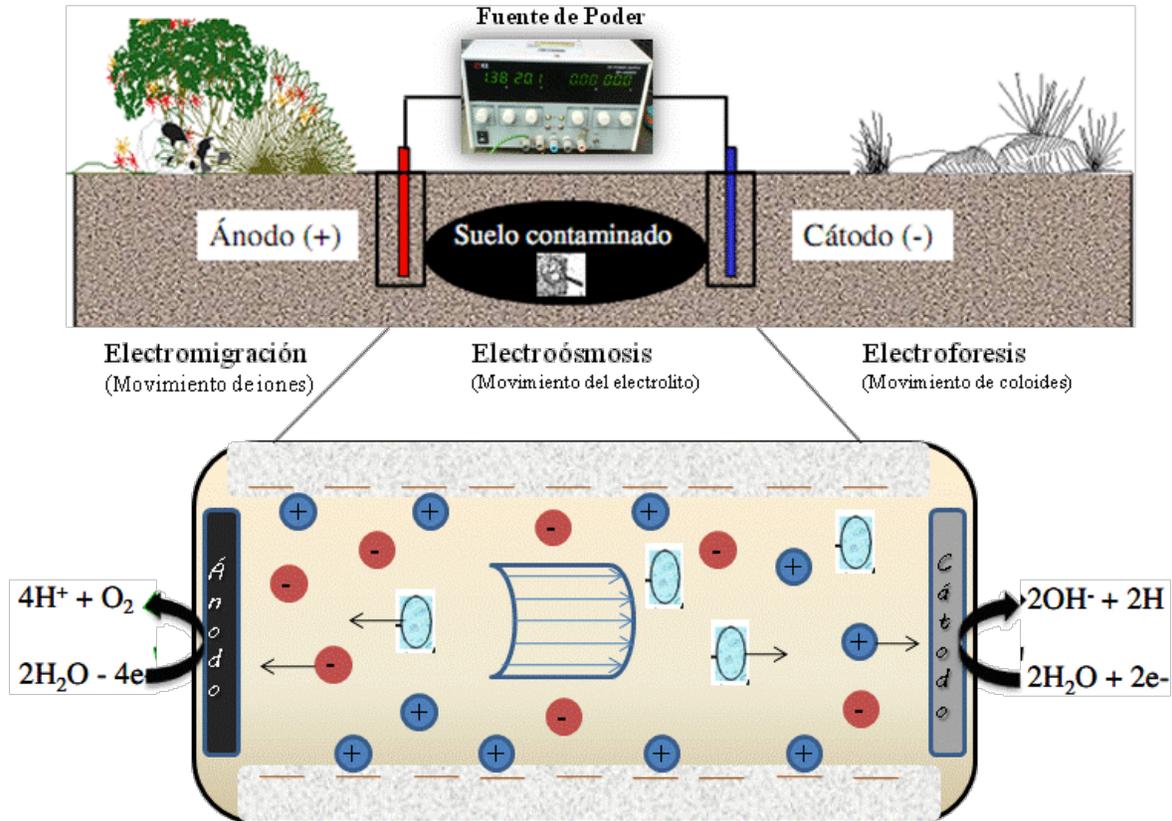


Figura 8. Esquema de un proceso electrocinético y los fenómenos de transporte involucrados en la remediación de suelos contaminados.

Por lo anterior se podría asumir que la electroremediación es una técnica que aparenta ser sencilla, sin embargo existen varios factores fisicoquímicos que influyen en el transporte de los contaminantes, y por ende en una efectiva remediación del suelo contaminado. Los factores de mayor importancia se explican a continuación:

- 1. pH.** Los cambios de pH promueven reacciones de los metales y elementos con otras sustancias que se encuentran en el suelo de forma natural (formando óxidos, sulfatos, fosfatos, etc.), este factor regula la movilidad de los contaminantes en el proceso de electroremediación [44].

2. **Contenido de agua.** En caso de tener un electrolito distinto al agua, el movimiento de éste por electroósmosis es función del contenido de agua; por lo tanto, el grado de saturación del suelo es un factor indispensable para llevar a cabo el proceso electrocinético. De igual forma es indispensable tener una humedad adecuada en el sistema (30 - 40%) [44].
3. **Conductividad eléctrica.** La conductividad eléctrica es diferente para cada tipo de suelo, esta propiedad está definida como la capacidad de un medio o espacio físico de permitir el paso de la corriente eléctrica.
4. **Potencial zeta (ζ).** Es la medida que determina la carga de un coloide (Volts), en función de la superficie cargada, la naturaleza y composición del medio en el que está suspendido.
5. **Naturaleza y química del suelo.** La electroremediación se ha probado exitosamente en ensayos de laboratorio con suelos de granulometría muy fina (limos y arcillas) y baja permeabilidad. Este tratamiento también puede ser aplicada en suelos arenosos, siempre y cuando exista un horizonte impermeable debajo del suelo contaminado, el cual impedirá que el electrolito drene a estratos más profundos.
6. **Naturaleza del contaminante.** La especie química de los contaminantes es un factor que influye fuertemente sobre la eficiencia de la técnica, debido a que los contaminantes pueden existir como sólidos precipitados, solutos disueltos, adsorbidos a partículas del suelo o sorbidas en materia orgánica.
7. **Naturaleza y arreglo de los electrodos.** Con la finalidad de evitar introducir contaminantes en el sistema, para la fabricación de los electrodos generalmente se eligen materiales inertes como titanio con cubierta electrocatalítica de varios óxidos; sin embargo, también pueden elegirse materiales reactivos como el hierro o el grafito. El tamaño, forma y arreglo de los electrodos, así como la distancia entre

ellos afectan las tasas de remoción de contaminantes. La principal limitación en la elección del tipo de electrodos es el costo, seguido de la facilidad de fabricación y su robustez, no obstante los estudios previos a la remediación a gran escala son determinantes en la selección y viabilidad del tipo de material a utilizar.

La eficiencia de esta tecnología disminuye en medios con un contenido de humedad menor al 10% y la presencia de ciertos metales o materiales aislados que provocan variaciones en la conductividad eléctrica del suelo; algunos depósitos minerales (alta conductividad eléctrica) pueden provocar problemas; y valores extremos de pH y reacciones de oxidoreducción pueden disminuir su eficiencia y formar productos indeseables. Los costos de este tratamiento varían en función de la cantidad de suelo a tratar, la conductividad y tipo de contaminante estando alrededor de \$ 600/m³.

2. Antecedentes.

2.1. Suelo contaminado con hidrocarburo en la zona de Nuevo Teapa.

La comunidad de Nuevo Teapa se encuentra ubicada al norte del Istmo de Tehuantepec, al sureste del estado de Veracruz. Esta es una zona industrial que está considerada como una parte importante para el país, principalmente por el petróleo (distribución, refinación, transformación, etc.), en el cual se basa su economía y su desarrollo, convirtiendo esta zona en la sede de los complejos petroquímicos más destacados no solo del país sino de América Latina. Alrededor de esta zona está asentada el ochenta por ciento de la Industria Petroquímica Básica de la República ocupando en total 2 282 hectáreas para uso industrial y es tal su importancia que aquí se genera el noventa y ocho por ciento de la petroquímica utilizada en todo el país (Figura 9).

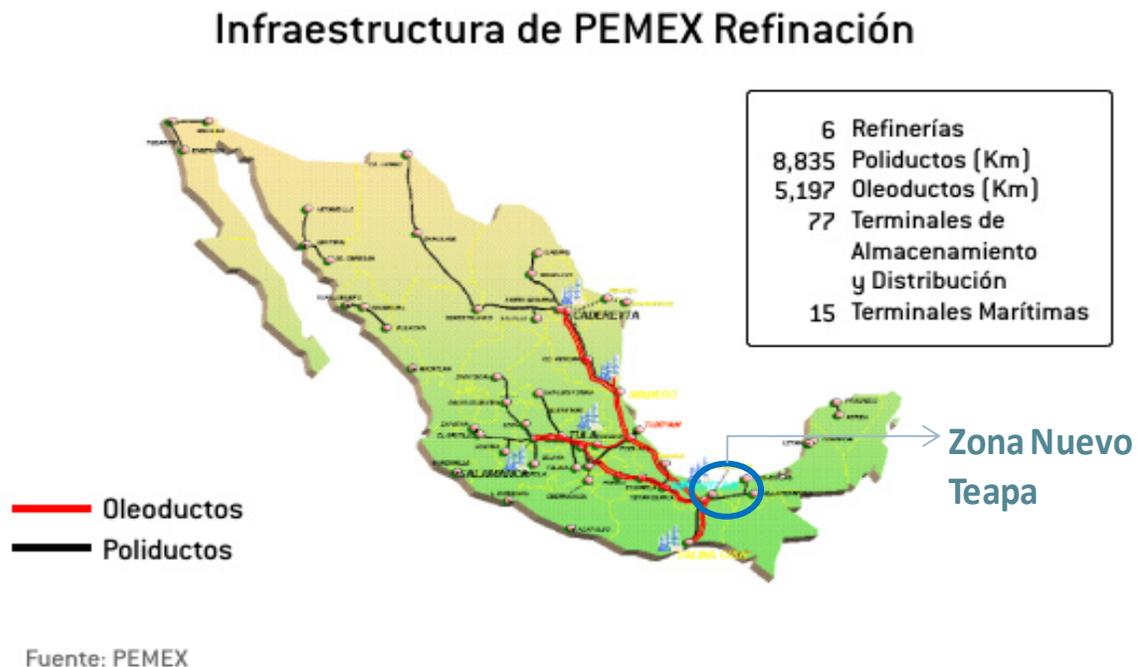


Figura 9. Mapa de infraestructura de industria del petróleo, ubicación de la zona de Nuevo Teapa alrededor de refinería, terminal de almacenamiento y distribución.

Por las diferentes actividades industriales que efectúa Petróleos Mexicanos (PEMEX) tanto de refinación, transporte y perforación, existe un potencial en contaminación al ambiente por la emisión de gases y descargas de aguas residuales generadas durante la perforación de pozos petroleros, así como por la extracción de líquidos, por su consecuente refinación y la producción de petroquímicos. Además, la transportación de petróleo crudo y productos refinados por buques tanque y tuberías tiene implícita la posibilidad de derrames que pueden contaminar suelo, agua y atmósfera. Como es el caso del suelo en estudio, el cual se encuentra anexo a una estación de re-bombeo de petróleo crudo (Figura 10) [45].



Figura 10. Ubicación de la toma de muestra de suelo en estudio.

Debido a que la infraestructura petrolera está integrada por pozos, baterías de separación, complejos procesadores de gas, centrales de almacenamiento y bombeo, red densa de ductos y presas para el confinamiento de desechos sólidos y líquidos procedentes de la perforación y mantenimiento de los pozos. Estas instalaciones poseen riesgos inherentes de fugas de petróleo, diesel y gasolina por roturas de los ductos, por filtración de aguas aceitosas desde las presas y por los derrames del agua aceitosa de las presas por las inundaciones durante el periodo de lluvias, el suelo que circunda el sitio se muestra afectado por la contaminación con hidrocarburo [46].

México cuenta con una gran diversidad de suelos (Figura 11), y por lo antes mencionado es importante tener un conocimiento de qué tipo de suelo se va a tratar para saber que propiedades puede presentar y así tenerlas en cuenta para su tratamiento.



Figura 11. Mapa de tipos de suelo con mayor presencia en México.

Esta zona del estado de Veracruz (Nuevo Teapa) cuenta con distintos tipos de suelo, por lo que las técnicas de remediación pueden no ser de igual forma efectivas o eficientes para su remediación. Dentro de esta variedad de suelos se encuentra del tipo Gleysol que presenta una textura pantanosa debido a que posee una cantidad de material fino considerable, además de presentar un exceso de humedad en suelo virgen, aunque al ser manipulado puede perder esta humedad.

Este tipo de suelo Gleysol es utilizado para cultivos y pastizales pudiendo ser variado su uso. La presencia tanto de material fino como la consistencia “fangosa” puede suponer que llegue a ser un tanto impermeable, y de esta manera se evita la movilización o el transporte del contaminante, por lo que puede presumirse, en este caso, que el hidrocarburo quede estancado en los primeros metros siendo más fácil su remoción.

3. Justificación.

La rápida expansión y la sofisticación creciente de diferentes sectores industriales, fundamentalmente en los últimos treinta años, se han traducido en un incremento de la cantidad y la complejidad de residuos tóxicos. Al mismo tiempo, se ha ido desarrollando una conciencia social de este peligro que lentamente va forzando el establecimiento de legislación para reducir la producción de residuos contaminantes y prevenir el escape de los mismos al medio circundante.

Entre los accidentes que han supuesto un elevado impacto ambiental ha sido el vertido de combustible del Exxon Valdez, la liberación de productos radiactivos tras el accidente de la central nuclear de Chernobil, entre otros, lo que ha puesto de manifiesto la justificada preocupación y alarma que estos temas suscitan en el conjunto de la población y lo mucho que queda por hacer para prevenir o resolver adecuadamente ese tipo de situaciones [47].

A principios de los años ochenta se empezó a actuar sobre los espacios contaminados, el método solía consistir en retirar los residuos y/o suelo contaminado a un vertedero o cubrirlos con una capa impermeable (confinamiento). Más tarde, se planteó la necesidad de desarrollar alternativas para solucionar de forma permanente y menos costosa el problema de los espacios contaminados. En consecuencia, el desarrollo y uso de tecnologías más apropiadas para el tratamiento de suelos contaminados ha avanzado mucho y en la actualidad es un tema de gran interés por sus repercusiones económicas y sociales.

Es por eso que tanto investigadores como empresas se han dedicado a buscar alternativas y tecnologías para resolver este problema, en particular, para el tratamiento de suelo contaminado con hidrocarburos, ya sean del tipo biológico, físico, químico o mecánico.

Por lo que el presente trabajo pretende realizar una comparación de la eficiencia en la remoción de hidrocarburos en suelos contaminados empleando tres diferentes tratamientos, los cuales son el lavado de suelo con surfactante Tritón X-114, un tratamiento biológico de cultivo sólido mediante el uso de residuos agroindustriales y la tecnología de electroremediación. En donde el primero ha sido utilizado por su capacidad de arrastrar

contaminantes orgánicos de suelos contaminados; el segundo es una técnica atractiva y que ha sido comúnmente utilizada por encontrarse dentro de las llamadas tecnologías verdes; mientras que el tercero ha venido en incremento su desarrollo por su capacidad de recuperación de contaminantes, además de su uso en suelos poco permeables.

4. Hipótesis.

El uso de una tecnología como la remediación electrocinética podría presentar una mejor eficiencia de remoción de hidrocarburo en suelo contaminado, que el lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 y la remediación biológica con cultivo sólido mediante el uso de residuos agroindustriales.

5. Objetivo general.

Realizar una comparación técnico – económica de tres diferentes tratamientos, en cuanto a tiempo y remoción de hidrocarburo en un suelo contaminado procedente de la comunidad de Nuevo Teapa ubicada al sureste del estado de Veracruz.

6. Objetivos específicos

- Determinar los parámetros físicos y químicos de una muestra de suelo limpio y contaminado con hidrocarburo proveniente de la comunidad de Nuevo Teapa - Veracruz mediante su caracterización.
- Obtener las mejores condiciones a nivel laboratorio de la tecnología de lavado de suelo utilizando surfactante Tritón X-114 en un reactor tubular horizontal de acrílico para la remoción de hidrocarburo presente en una muestra de suelo de la comunidad de Nuevo Teapa -Veracruz.
- Obtener las mejores condiciones a nivel laboratorio de la tecnología de remediación biológica con cultivo sólido empleando residuos agroindustriales para la remoción de hidrocarburo presente en una muestra de suelo de la comunidad de Nuevo Teapa -Veracruz.
- Obtener las mejores condiciones de la tecnología de remediación electrocinética utilizando un reactor tubular horizontal de acrílico a nivel laboratorio para la remoción de hidrocarburo presente en una muestra de suelo de la comunidad de Nuevo Teapa -Veracruz.

- Hacer el análisis técnico – tóxico – económico de los tres tipos de tratamiento empleados en este trabajo de tesis para remover hidrocarburo de suelo contaminado procedente de la comunidad de Nuevo Teapa -Veracruz.

CAPÍTULO I

CARACTERIZACIÓN DEL SUELO TIPO GLEYSOL CONTAMINADO CON HIDROCARBURO.

1.1 Introducción.

El suelo es un sistema resultante de la acción del clima y los organismos vivos sobre un material geológico original a lo largo del tiempo. Aunque el papel principal que se le ha visto es la producción forestal y de alimento tradicionalmente, su importancia como foco y destino de contaminación se ha comprendido recientemente.

Los suelos están compuestos de tres ingredientes principales: minerales de diferentes tamaños; materia orgánica proveniente de los restos de plantas y animales muertos; y un espacio entre los poros que es ocupado por agua y aire. Los suelos son dinámicos y cambian con el tiempo. Algunas propiedades, tales como la temperatura y el contenido de agua cambian rápidamente. Otras, tales como las transformaciones minerales, tienen lugar a lo largo de cientos o miles de años [2, 48-49].

El suelo en estudio pertenece al tipo Gleysol, proveniente del término ruso “gley” que significa masa fangosa, presentado rasgos hidromórficos permanente o casi permanentes en los primeros 50 cm (presentando exceso de humedad), sobre todo por inundarse naturalmente por lluvias (junio-noviembre), además de presentar o encontrarse con mantos freáticos someros, mostrando generalmente un mal o muy bajo drenaje, teniendo una retención importante de agua [50].

Este tipo de suelo lo constituyen ampliamente materiales no consolidados, principalmente sedimentos de origen fluvial, marino o lacustre, con exclusiones de materiales de texturas gruesas, los cuales presentan distintas característica gleycas dentro y después de los 50 cm de profundidad; también se le conoce como suelo inundable, ya que se encuentra la mayor parte del tiempo inundándose, o recibiendo una cantidad de agua considerable por largos o períodos de tiempo. Generalmente este tipo de suelo muestra horizontes con coloraciones grises, verdosas o azuladas, aunque también a mayor profundidad muestra colores amarillentos por la presencia de óxidos de hierro [50-54].

Es por tal motivo, que la caracterización del suelo tiene importancia para entender como el contaminante, en este caso hidrocarburo, modifica las propiedades físicas y químicas del mismo.

Durante este capítulo se presentará las técnicas realizadas para la caracterización del suelo de una muestra representativa del sitio en estudio tanto contaminado como limpio para un horizonte de 50 cm. Los parámetros a determinar fueron: medición de pH en agua, determinación de textura, contenido de materia orgánica, conductividad y capacidad de intercambio catiónico, así como también la determinación de elementos por la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS por su nomenclatura en inglés: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), extracción de grasas y aceites por medio de la técnica de extracción Soxhlet, y su posterior determinación de compuestos presentes por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).

1.2 Metodología.

1.2.1 Caracterización del suelo limpio y contaminado.

La muestra de suelo contaminado se obtuvo de una estación de bombeo de petróleo crudo que se encuentra cerca de la comunidad de Nuevo Teapa, al sureste del estado de Veracruz ($17^{\circ} 59'$ latitud norte y $94^{\circ} 21'$ longitud oeste), de igual forma la muestra para el suelo limpio se tomó de la comunidad de Nuevo Teapa ubicada a 20 Km de la zona de bombeo.

Para su caracterización ambas muestras se secaron y se homogenizaron para su posterior trituración y tamizado para llevar a cabo la correspondiente caracterización, realizando la determinación de los parámetros como pH, materia orgánica, textura, capacidad de intercambio catiónico, cuantificación de hidrocarburos (grasas y aceites) y la identificación de compuestos hidrocarburos presentes en la muestra. Es importante mencionar, que todos los resultados aquí presentados se llevaron a cabo por duplicado para verificar su reproducibilidad.

1.2.2 Determinación de Textura.

La textura del suelo está determinada por la proporción en la que se encuentran en una muestra de suelo las partículas elementales de varias dimensiones que lo conforman, es decir la granulometría del suelo. Existen distintas clasificaciones de ésta, aunque todas tienen como base los términos de grava, arena, limo y arcilla, pero difieren en los valores establecidos para cada clase (Figura 12). Las más ampliamente utilizadas son la de Atterberg o Internacional (Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo) y la americana del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) como se puede observar en la Tabla 8.

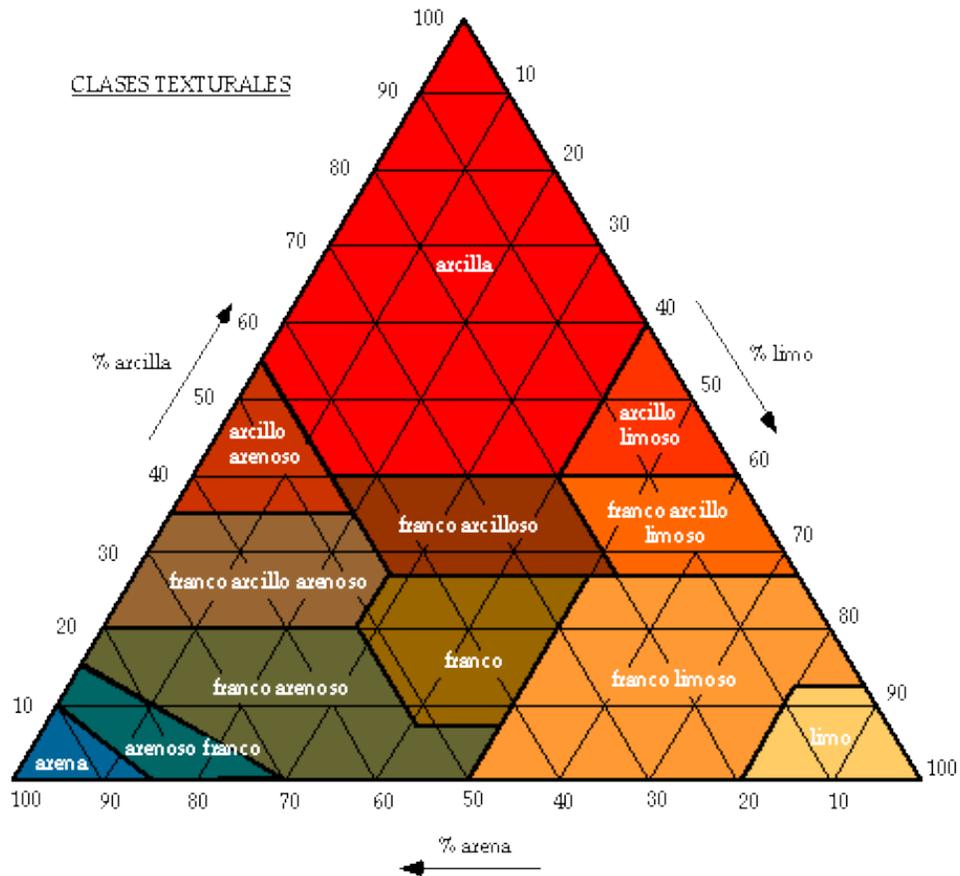


Figura 12. Clasificación de las clases texturales del suelo.

Tabla 8. Clasificación de tamaños de partícula del suelo.

Dimensión de la partícula elemental (mm)	Attemberg – (Sistema Internacional)	U.S. Dep. De Agricultura	Ex – U.R.S.S.
<0,001	Arcilla	Arcilla	Arcilla
<0,002			Limo fino
0,005	Limo	Limo	Limo medio
0,01			Limo grueso
0,02			Arena muy fina
0,05	Arena fina	Arena fina	Arena fina
0,1		Arena fina	Arena media
0,25		Arena gruesa	Arena gruesa
0,2		Arena muy gruesa	Arena gruesa
0,5	Arena gruesa	Grava fina	Grava
1,0		Grava	
2,0	Grava fina	Grava gruesa y piedras	Grava gruesa y piedras
3,0		Grava	
5,0	Grava	Grava	Grava
10,0			
20,0	Grava gruesa y piedras	Grava gruesa y piedras	Grava gruesa y piedras
>20,0			

Esta clasificación da una primera conjetura de las características de la constitución de los suelos y de la influencia que estas tienen en las propiedades de carácter edafológico de los mismos, como son la aeración del terreno, la permeabilidad, la capacidad de retención del agua, etc. Sin embargo, esta clasificación no tiene en cuenta la calidad y propiedad de determinados componentes del suelo, los cuales pueden provocar acciones determinantes sobre la dinámica del suelo mismo y sobre la relación agua – suelo [3, 51, 55-56].

El método para la determinación de textura fue el de Bouyoucos modificado de la norma mexicana NOM-021-RECNAT-2000, la cual se basa en el principio de la sedimentación dado por la ley de Stokes, en donde la velocidad de sedimentación de la partícula dentro de un fluido es frenada por las fuerzas de fricción que el fluido ejerce sobre la superficie de la esfera, estableciendo un con una sedimentación de la partícula uniforme. Esto está ligado a la densidad del suelo y la del fluido.

Es así como, los métodos analíticos para la determinación de textura, se basan en la ley de Stokes, los cuales calculan la velocidad de sedimentación de las partículas en función de su densidad, de su tamaño, de su viscosidad y densidad del líquido. De acuerdo a esto a la muestra se le eliminan los agregados y se analizan sólo las partículas utilizando un hidrómetro y una probeta de Bouyoucos siguiendo a la técnica AS-09-2007 (Figura 13) [57].



Figura 13. Imagen fotográfica de las probetas de Bouyoucos para la determinación de textura del suelo.

1.2.3 Medición de pH.

El pH del suelo aporta una información de suma importancia en diversos ámbitos de la edafología. Uno de los más importantes deriva del hecho de que las plantas tan solo pueden absorber los minerales disueltos en el agua, mientras que la variación del pH modifica el grado de solubilidad de los minerales. De esta manera, el pH es una medición de las más comunes e importantes en análisis químico, ya que controla reacciones químicas y biológicas en suelo [3, 57].

El pH es una medida de la concentración o actividad del ión hidrógeno $[H^+]$ expresado en términos logarítmicos variando en un rango de 0 a 14. Teniendo como base a los suelos neutros con valores de 6,5 – 7,5, suelos ácidos $<6,5$ y suelos alcalinos $>7,5$. La acidez del medio proviene principalmente de gases disueltos de la atmósfera, sobre todo CO_2 , que en equilibrio con agua confiere un pH bajo; así como la oxidación de restos de vegetales y la formación de ácidos orgánicos durante la degradación de la biomasa. Mientras que la alcalinidad proviene de la acumulación de sales solubles en suelo, comúnmente desarrollado en suelos áridos [3, 58-59].

Esta característica se determinó de acuerdo a la norma NOM-021-RECNAT-2004, la cual nos indica el método (AS-02-2000) a seguir para su determinación, mediante el uso de un potenciómetro midiendo la solución suspendida de la muestra en una relación suelo-agua 1:2 (Figura 14).



Figura 14. Imagen fotográfica de de la determinación de pH en suelo.

1.2.4 Determinación de la materia orgánica en suelo.

La materia orgánica (MO) tiene funciones específicas que juegan un papel importante en la fertilidad del suelo y en general, con su productividad y preservación del medio ambiente. De esta manera, la MO sirve como fuente de alimento para microorganismos, participa en diversos procesos químicos edáficos, por lo que tiene gran importancia en las propiedades físicas del suelo.

Algunos compuestos orgánicos participan en algunas reacciones químicas de meteorización, en la movilización de elementos metálicos, así como en la accesibilidad de nutrientes para los organismos vivos. Por otra parte la MO del suelo exhibe una capacidad de retención de agua importante, así como favorecer el mantenimiento del pH edáfico e inclusive el oscurecimiento en color del suelo [3, 58, 60].

La materia orgánica, llamada también *humus*, es un conjunto de sustancias poliméricas de coloración amarilla a marrón-negruzca, cuyas moléculas tienen pesos moleculares altos y son resistentes a la descomposición (Figura 15). Una buena parte de la fracción húmica es insoluble, siendo esta la razón por la que se acumula en los horizontes más superficiales del suelo.

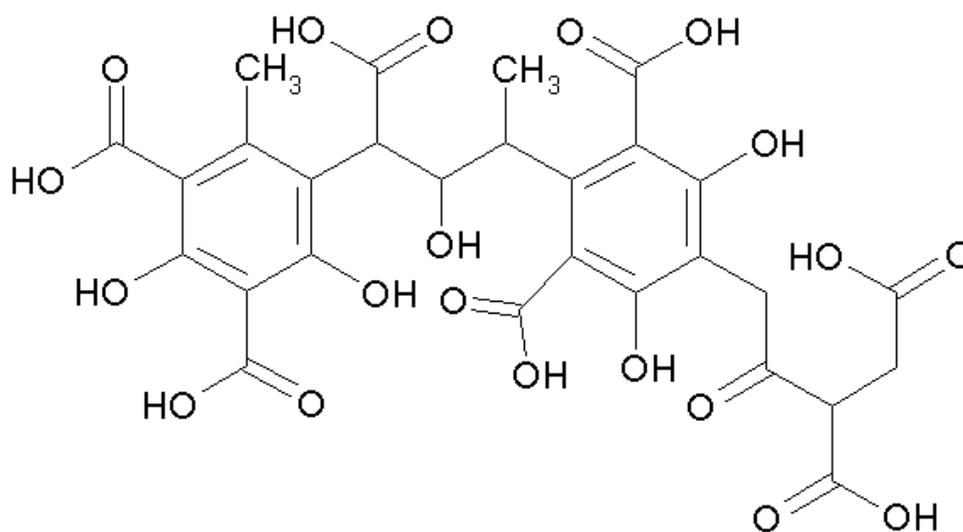


Figura 15. Representación de una molécula de ácido húmico.

Cabe señalar que el humus es resultado de la transformación de residuos vegetales a través de un proceso denominado humificación, así también como consecuencia de procesos de síntesis que efectúan los microorganismos [3, 61-62].

Por ende la cantidad de materia orgánica se determinó mediante el método de Walkley y Black (AS-07-2000) descrito en la norma NOM-021-RECNAT-2000, el cual se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y la generación de calor al adicionar ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, para después ser valorado con sulfato ferroso ($FeSO_4$) (Figura 16).



Figura 16. Imagen fotográfica del vire de color café a verde al valorar con FeSO_4 para la determinación de MO.

1.2.5 Determinación de conductividad eléctrica del suelo.

En términos generales la conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material para transportar la corriente eléctrica. Una solución acuosa que contiene iones tiene esa habilidad. La conductividad de una solución electrolítica depende de la concentración de iones presentes en agua, de la movilidad de cada uno de los iones disueltos, su valencia y de la temperatura a la que se hace la determinación.

La conductividad eléctrica es otra magnitud que se utiliza para caracterizar el grado de salinidad de un suelo, puesto que el parámetro que mide está directamente relacionado con la concentración de iones en disolución. Esta propiedad interfiere en el crecimiento de las plantas; es el caso de los suelos áridos en donde ocurre el proceso llamado salinización, que es la acumulación de sales solubles en los suelos como NaCl , Na_2SO_4 , CaCO_3 y MgCO_3 .

En este caso, se ve favorecida una alta evapotranspiración, y el nivel de mantos freáticos es alto por lo que se establece un movimiento ascendente de agua salina que, al llegar a la

superficie se evapora dejando atrás de sí las sales que se acumulan en los primeros horizontes del suelo.

Por lo antes mencionado, la norma mexicana NOM-021-RECNAT-2000 incluye el método (AS-18-2000) para la cuantificación de la conductividad y determinación de salinidad en suelos. De esta manera, para efectuar este procedimiento se procedió a añadir agua desionizada a una muestra de suelo con agitación y después de equilibrar el sistema se midió la conductividad del medio acuoso sobrenadante utilizando un conductímetro de lectura directa (marca Ysi modelo 3200, Figura 17) normalizado respecto a las características de la celda (distancia de separación y área de electrodos), por lo que a estas condiciones la conductividad dependerá, proporcionalmente, de la concentración iónica de la disolución [3,57, 63].



Figura 17. Imagen fotográfica de la medición de la conductividad eléctrica del suelo (sobrenadante).

1.2.6 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico.

El intercambio iónico se define como los procesos reversibles por los cuales las partículas sólidas del suelo adsorben iones de la fase acuosa liberando al mismo tiempo otros iones en cantidades equivalentes, proceso que establece un equilibrio entre ambas fases (Figura 18).

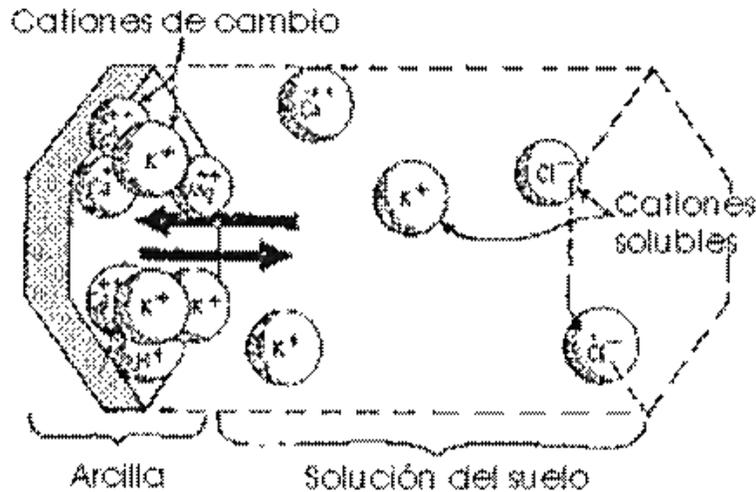


Figura 18. Representación del intercambio catiónico en suelo.

De esta manera, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es definida como la capacidad de un suelo para absorber e intercambiar cationes. En ese sentido los principales iones participantes son los alcalinos y alcalinotérreos, como sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), aunque también hay participación de algunos otros como iones hidronio (H^+) y iones amonio (NH_4^+), en donde los primeros resultan del intercambio de cationes retenidos en los coloides del suelo, de una sustitución isomórfica dentro de la estructura laminar de algunos silicatos (Figura 19), o alguna disociación de grupos funcionales en las aristas y superficies de las arcillas y/o compuestos orgánicos (Figura 20) [3, 64-65].

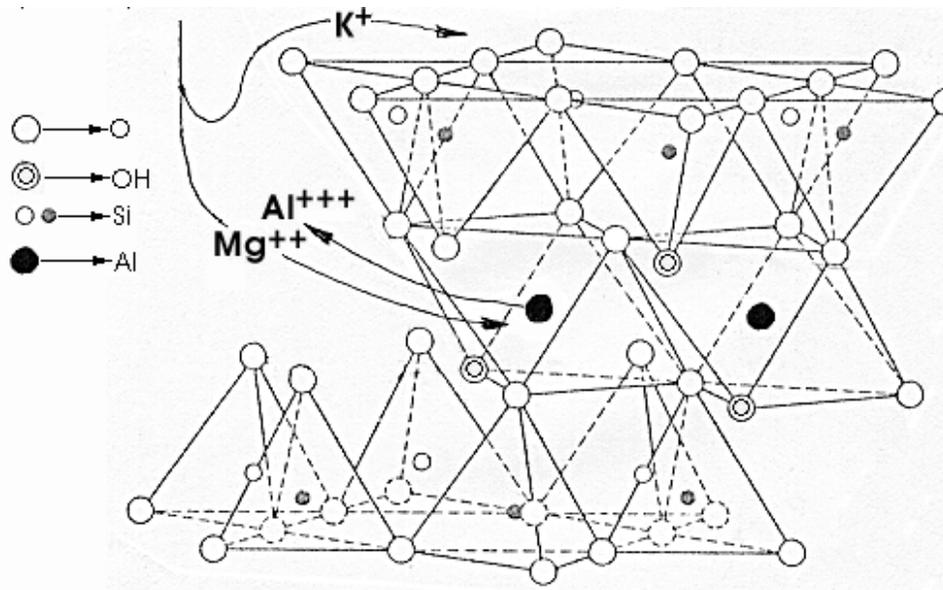


Figura 19. Representación de la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en un red cristalina octaédrica creando un déficit de carga atrayendo a un catión monovalente K^+ quedando en posición de cambio.

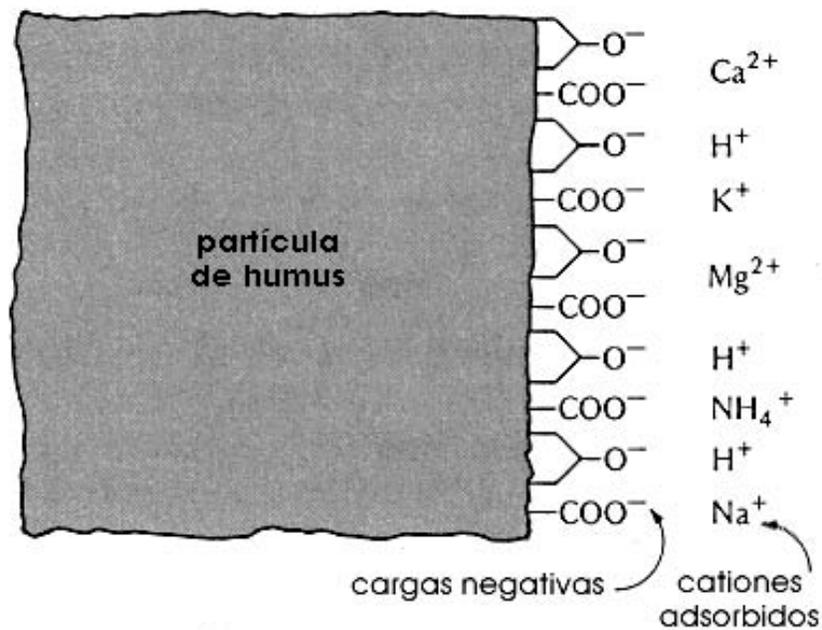


Figura 20. Representación de la disociación de grupos funcionales en la materia orgánica provocando una carga superficial negativa adsorbiendo cationes intercambiables.

El intercambio catiónico es de vital importancia, puesto que gracias a este proceso de adsorción, los cationes retenidos están disponibles para la vegetación como se observa en la Figura 4.9. Un ejemplo es cuando durante la respiración, las plantas pueden sustituir protones (H^+) por iones NH_4^+ dispuestos ya sea en la MO o por adición de estos al suelo.

Para su determinación se llevó a cabo la técnica descrita en la norma NOM-021-RECNAT-200 utilizando el método AS-12-2000, el cual tiene como principio la saturación de un catión indicador utilizando cloruro de calcio ($CaCl_2$), el cual es posteriormente lavado con alcohol etílico para el posterior desplazamiento del catión indicador con una solución de cloruro de sodio ($NaCl$), y así llevar a cabo su cuantificación [57].

1.2.7 Determinación de elementos mediante ICP-MS.

Por medio de esta técnica analítica se pudieron obtener los elementos metálicos tanto alcalinos, alcalinotérreos y de transición. Esta técnica tiene como principio la formación de una nube de iones o ionización de la muestra por un gas plasmógeno (Árgon usualmente) alcanzando temperaturas hasta de $8000\text{ }^\circ\text{C}$, generando el plasma iones M^+ de los elementos que de acuerdo a su carga y masa son detectados y cuantificados los elementos. De esta manera, la norma mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 se llevo a cabo para la determinación de los elementos contenidos en la muestra de suelo [66-69].

1.2.8 Cuantificación de hidrocarburo contenido en el suelo.

Dentro de la caracterización de suelo es importante la determinación de grasas y aceites para este estudio, dentro de las cuales se encuentra el hidrocarburo presente en la muestra de suelo, es por eso que se lleva a cabo su cuantificación realizando una extracción Soxhlet utilizando hexano marca J.T. Baker grado analítico (99.8% de pureza) como solvente, estipulada dentro de la norma NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, la cual se apoya en la norma técnica NMX-AA-134-SCFI-2006 que describe el método a seguir (Figura 21) [70-71].

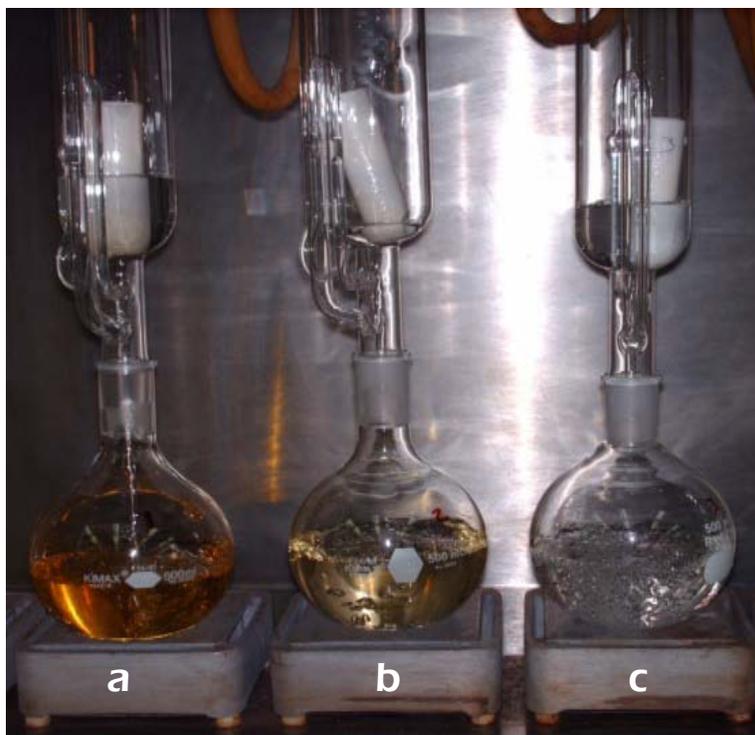


Figura 21. Equipo de extracción Soxhlet para grasas y aceites. a) alta cantidad, b) media cantidad y c) baja cantidad de grasas..

1.2.9 Determinación de compuestos orgánicos presentes en el suelo.

Para determinar los compuestos presentes en la muestra del hidrocarburo, al extracto obtenido anteriormente por grasas y aceites, se le agregó como solvente diclorometano (CH_2Cl_2) para analizarlo mediante cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM), para realizar la detección de compuestos orgánicos siguiendo la norma técnica NMX-AA-146-SCFI-2008, siguiendo la norma mexicana y NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 [70].

1.3 Discusión de resultados.

1.3.1 Determinación de la textura.

Para el suelo limpio (SL) se obtuvo una clase textural Franco Arenosa y de Franco Arcillosa para el suelo contaminado (SC), esto es en principio una mayor permeabilidad y granulometría para el SL mientras que el SC queda susceptible a una permeabilidad menor e inundaciones debido a su tamaño granular más pequeño, además de mostrar una adherencia considerable en humedad y un área superficial mayor para la adsorción de contaminantes [50, 55].

Los suelos gleycos tienden hacia una textura arcillosa y presentan una capacidad de retención de agua importante. Asimismo contienen cantidades de materia orgánica a lo largo de los horizontes y aumenta conforme a la cercanía de mantos freáticos. Esto propicia a que en el SC el hidrocarburo quede adsorbido sobre las partículas arcillosas y más aún sobre la MO mediante puentes de hidrógeno, lo cual causa que las partículas pequeñas muestren una adherencia y partículas coloidales que se ven retardadas en su velocidad de sedimentación por efecto del hidrocarburo, lo cual se demuestra con en el resultado de textura, siendo más arcilloso para el SC que para el SL.

1.3.2 Determinación del pH.

En cuanto al potencial de hidrógeno realizado por triplicado, se obtuvieron los valores de $5,21 \pm 0,47$ y $7,21 \pm 0,01$ para el suelo limpio y contaminado respectivamente.

Los valores obtenidos para el SL es el reflejo de las precipitaciones pluviales e inundaciones en los gleysoles ocasionando un lavado constante de las sales solubles hacia los mantos, así como su disposición para las plantas y demás organismos vivos; esto por la sustitución de H^+ en las partículas del suelo y la sustitución y/o liberación realizada por las plantas por la respiración [3].

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

5.2.3 Comparación económica de los tratamientos.

Se realizó un estudio económico a nivel laboratorio para conocer el gasto efectuado para cada uno de los tratamientos durante los experimentos para una muestra de suelo de 30 g empleada para cada uno. Para esta prueba se tomaron en cuenta todos aquellos factores involucrados para realizar los tratamientos.

5.3 Discusión de resultados.

5.3.1 Porcentaje de remoción de hidrocarburos.

La Tabla 16 muestra los resultados obtenidos anteriormente en cuanto a eficiencia de remoción para cada uno de los tratamientos en comparación a la muestra de suelo contaminado.

Tabla 16. Porcentajes de remoción de cada tratamiento conforme al hidrocarburo remanente al término de cada uno de ellos.

Tratamiento	Tiempo (h)	Cantidad de Hidrocarburo (mgKg⁻¹ suelo)	Remoción (%)
Lavado con Surfactante Tritón X-114	5	3 522,8	11,9
Biorremediación con Cultivo Sólido	360	2 222,6	44,4
Electroremediación con NaOH 0,1 M	3,5	726	81,9

En la tabla anterior podemos observar que el tratamiento que más remoción de hidrocarburo alcanzó fue el de electroremediación utilizando NaOH 0,1 M como electrolito soporte, dejando al final del tratamiento la cantidad de 726 mg de HTP Kg⁻¹ suelo, obteniendo un 81,9 % de remoción (Capítulo IV).

Mientras que el de menor eficiencia de remoción fue el lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 con un 11,9 % dejando un remanente de 3 522,8 mg de HTP Kg⁻¹ suelo debido a la sorción del surfactante Tritón X-114 en la matriz de suelo (Capítulo II).

Mientras que en el tratamiento biológico el porcentaje de remoción fue de 44,4 % posiblemente al lapso corto de tiempo (15 días) en el que se realizó, el cual pudiera requerir de un tiempo mayor para alcanzar una mejor eficiencia (Capítulo III).

De acuerdo a la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 a diferencia del lavado de suelo, tanto el tratamiento biológico como el electrocinético se encuentran por debajo de los límites máximos permisibles para la fracción pesada en un uso de suelo agrícola ($3\ 000\ \text{mgKg}^{-1}$). Sin embargo, la muestra también presenta compuestos de fracción media con un límite máximo permisible de $1\ 200\ \text{mgKg}^{-1}$, por lo que el único tratamiento que se encuentra debajo de este límite fue el de la electroremediación ($726\ \text{mgKg}^{-1}$).

En las Figuras siguientes (Figura 58, 59 y 60) se puede observar una representación de los posibles procesos que se pudieron llevar a cabo en los distintos tratamientos empleados en el estudio.

En la Figura 58 se plantea que el surfactante es capaz de solubilizar al hidrocarburo y arrastrarlo fuera de la matriz, pero al mismo tiempo quedó retenido el surfactante en la misma, puesto que al tratarse un suelo como el tipo Gleysol (el cual contiene una cantidad considerable tanto de arcilla como de materia orgánica) disminuye de manera importante la eficiencia del lavado, resultando inadecuado el tratamiento para este tipo de suelo y por tanto ineficiente para la remoción de HTP [76-77, 78].

En la figura se muestra el esquema donde el Tritón tiene la interacción surfactante-suelo-contaminante, presentando los pasos de sorción-desorción (interfase sólido-líquido) solubilizando solamente en este caso el compuesto fluoranteno, y transfiriéndolo a la fase líquida para la remoción y encapsulación en las micelas formadas, llevando a cabo el transporte del contaminante fuera de la matriz y por tanto su remoción.

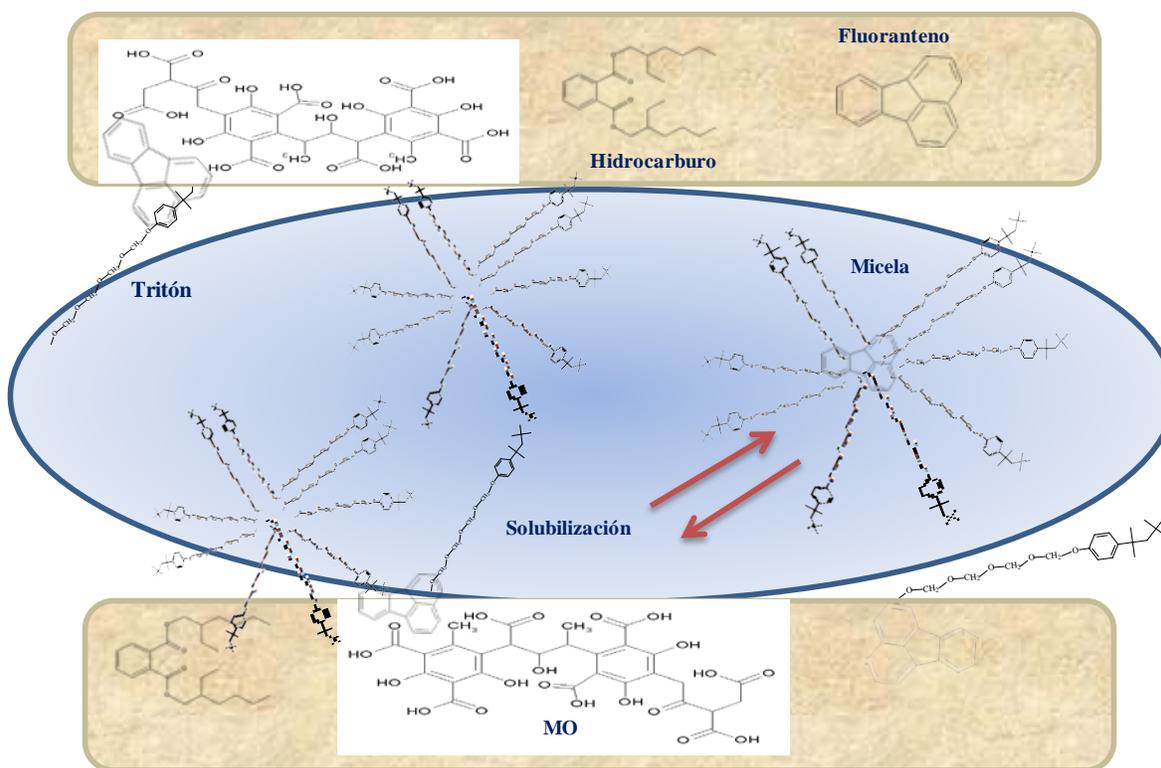


Figura 58. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento de lavado de suelo con surfactante Tritón X-114.

Por otra parte, en la Figura 58 se bosqueja una posible degradación de los compuestos orgánicos disponibles por su consumo como fuente de energía en el metabolismo de los microorganismos y posteriormente son degradados a nuevos compuestos químicos que pueden ser utilizados por otro consorcio microbiano para el mismo fin. Estos nuevos consorcios pueden degradar aún más los compuestos iniciales, hasta que el sustrato se “termine” o ya no sean biodegradables los compuestos finales por los microorganismos existentes [89, 108-112].

Para este estudio se pudieron observar consorcios microbianos como el *Aspergillus sp.* y *Clostridium*, aunque no se conoce con claridad su origen, es decir, si son nativos del suelo o por la inclusión de los texturizantes y enmiendas como el bagazo y la cachaza, se puede inferir la posible ruta de biodegradación.

Es así como considerando al fluoranteno, el hongo (*A. sp.*) puede incorporarlo a su metabolismo para oxidarlo vía membrana y catalizarlo mediante reacciones con sus enzimas monoxigenasa y epoxi hidrolasa formando compuestos “*trans*” para la continua oxidación del fluoranteno, mismos que serán metabolitos disponibles para demás consorcios microbianos, logrando una ruta de desintoxicación del compuesto inicial, alcanzando la degradación del mismo (Figura 59).

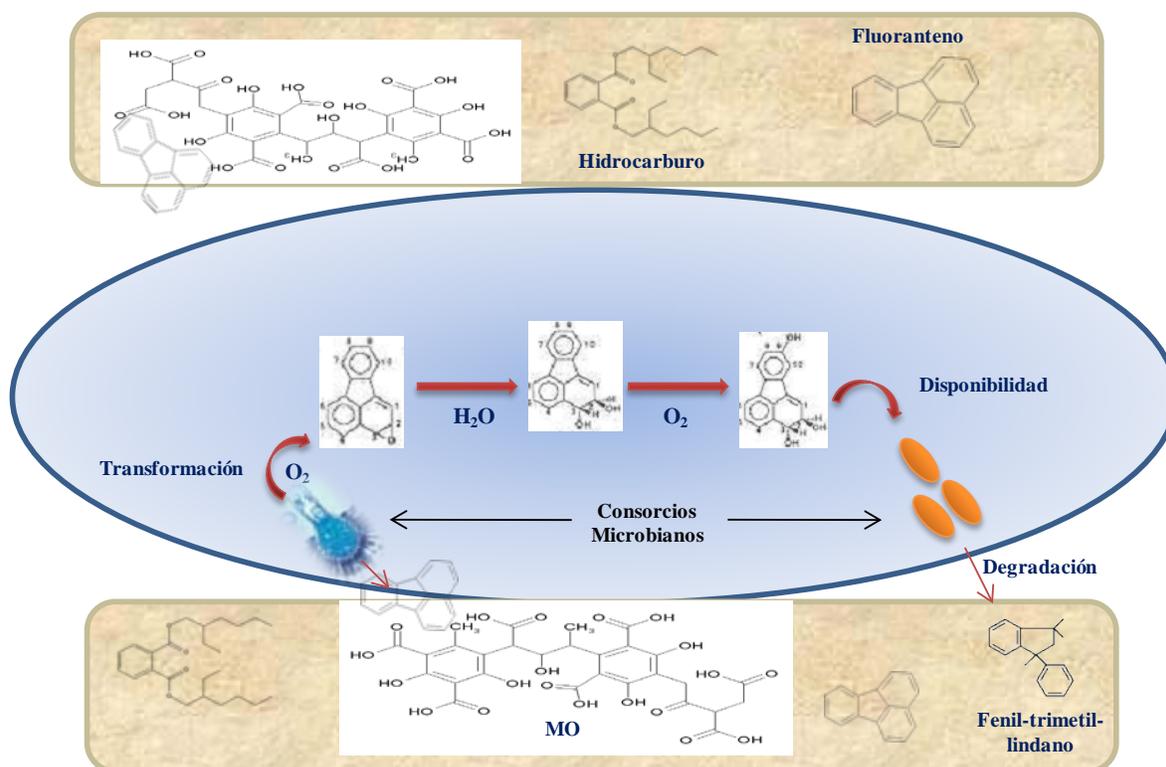


Figura 59. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento biológico con cultivo sólido [90, 100-101].

Asimismo, en la Figura 60 se muestran los posibles procesos efectuados durante el tratamiento de electroremediación, los cuales se favorecieron al adicionar NaOH 0,1 M atribuida en primer lugar al aumento de la conductividad del medio estimulando el flujo electrosmótico, y en segundo lugar por la mayor solubilidad de los HTP en medio básico para su consecuente arrastre y electro-remoción del contaminante [42-44, 72, 100-101].

Esta solubilidad de los HTP en presencia de NaOH es consecuencia de que están previamente adheridos a la MO por medio de enlaces débiles o fuerzas de Van der Waals, por lo que al ser disuelta la MO en condiciones básicas los hidrocarburos son arrastrados fuera del reactor ayudados por el flujo electroosmótico, el cual ahora es mayor por efecto de los iones Na^+ del electrolito soporte que se dirigen hacia el cátodo en donde se concentra la mayor cantidad de hidrocarburo [113].

La Figura 60 ejemplifica también los procesos para el compuesto fluoranteno, el cual es arrastrado por la “solubilidad” parcial al rodearse por moléculas de agua, lo cual se favorece con los flujos (electroosmótico e hidráulico) y posiblemente aunada a la M.O. solubilizada por el NaOH arrastrándolo fuera del reactor. Asimismo pudiera existir la posible degradación de este compuesto cerca del ánodo, puesto que este tipo de electrodos es empleado como catalizadores para oxidar compuestos orgánicos mediante la generación de radicales OH^\cdot capaces de romper los dobles enlaces de la molécula del fenantreno [106, 114].

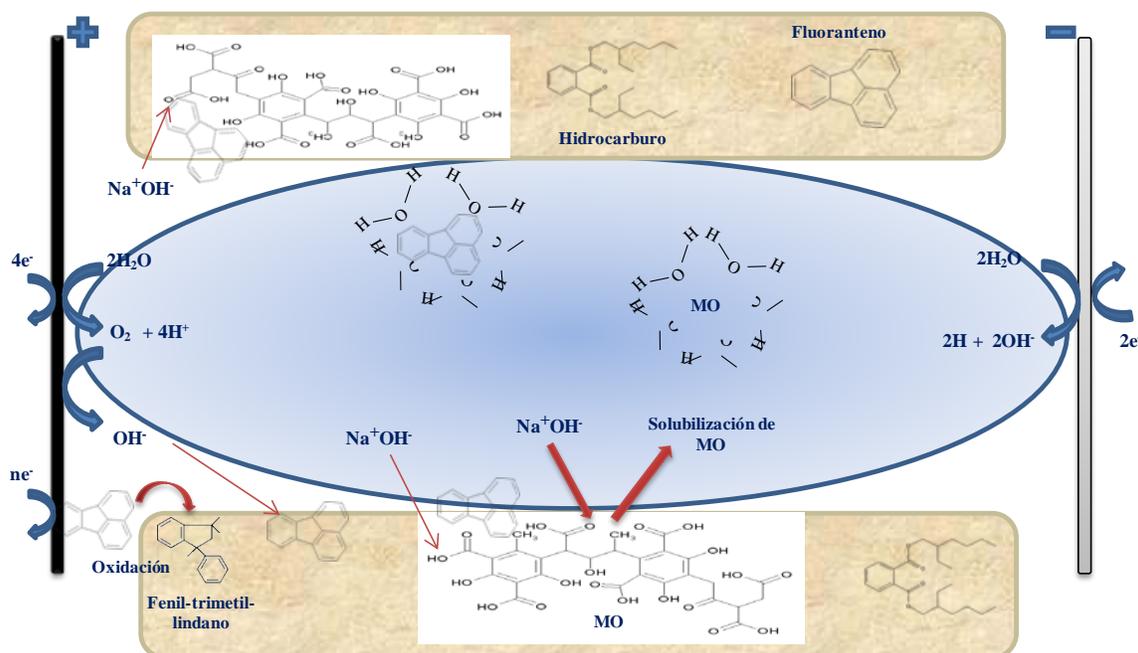


Figura 60. Diagrama esquemático de los posibles procesos ocurridos en el tratamiento de electroremediación empleando NaOH como electrolito soporte.

Con lo anterior y de acuerdo a la Tabla 17 se puede observar que se logró una mayor disminución de HC en el tratamiento de electroremediación empleando un electrolito soporte como el NaOH 0,1M.

Tabla 17. Comparación de los compuestos remanentes al final de los tratamientos en razón al suelo contaminado.

Compuesto	Suelo contaminado (%Área)	Suelo lavado con surfactante Tritón X-114 (%Área)	Suelo bioremediado con cultivo sólido (%Área)	Suelo electroremediado con NaOH 0,1M (%Área)
Tetracloro eteno	0,75	0	0	0
1-Octeno	0	0	21,41	0
Dodecano	0,92	0	0	0
Fenantreno	1,22	0	0	0
Fluoranteno	2,13	0,14	0,51	0
Pireno	2,17	0	0	0
n-Hexadecano	1,45	0	1,01	0
Benzoantraceno	0	0	0,24	0
1-Fenil-1,3,3-trimetil lindano	0	0	0	0,33
Octadecano	0	0	1,53	0
n-Eicosano	2,17	0	8,27	1,69
Octilfenol etoxilato	0	18,41	0	0
Di-(2-etilhexil) ftalato	3,21	4,12	7,81	16,81
Dotriacontano	0	0	0,23	0
Pentatriacontano	0	0	0,73	0
Hexatriacontano	0	0	3,94	0

Asimismo se analizaron las muestras de suelo tratadas con cada método por medio de ICP - MS con el fin de verificar si existía alguna modificación elemental del suelo Gleysol después de los procesos. De esta manera, las Tablas 18 y 19 presentan la cantidad de los elementos químicos presentes en el suelo al inicio y final de los tratamientos para su comparación.

Tabla 18. Lista de elementos químicos presentes en el suelo limpio y contaminado.

Elemento	Suelo Limpio (mgKg ⁻¹)	Suelo Contaminado (mgKg ⁻¹)
Fe	3962,50	3175,00
Na	91,88	186,25
K	363,75	402,50
Ca	12875,00	15375,00
Mg	670,00	746,25
Mn	300,00	38,38
As	6,25	6,25
Ni	0,68	3,03
V	7,86	5,30
Tl	31,88	32,50
Ti	40,63	36,88

Tabla 19. Lista de elementos químicos presentes en el suelo al finalizar los tratamientos.

Elemento	Lavado de suelo con Surfactante Tritón X-114 (mgKg ⁻¹)	Tratamiento con Cultivo Sólido (mgKg ⁻¹)	Tratamiento Electrocinético con NaOH (mgKg ⁻¹)
Fe	17532,895	18167,685	17115,375
Na	811,015	845,51	2488,62
K	1285,195	4426,2745	969,31
Ca	48920	26949,345	26078,465
Mg	2535,345	2869,34	1968,885
Mn	168,75	193,02	232,285
As	1,02645	1,3235	1,0975
Ni	3,79	325,6	8,69
V	40,185	33,98	31,18
Tl	10,99	10,99	10,99
Ti	100,37	88,46	86,855

En las tablas anteriores se puede notar que existe en la mayoría de los elementos un ligero aumento, aunque en algunos la diferencia es mayor pudiendo ser por la adición de alguno de los elementos durante los tratamientos, por ejemplo un aumento de K en el biológico al agregar nutrientes, así como Na en el electrocinético al adicionar NaOH. A pesar de no haber cambios importantes en la composición elemental de los suelos tratados con los diferentes métodos, se puede inferir que la manipulación antes y durante los tratamientos así como los procesos mismos, permitieron que los elementos que se encontraban obstruidos por el contaminante se pudieran distinguir, ya sea por los microorganismos o fenómenos electrocinéticos.

Dado que el tratamiento que mostró mejor eficiencia de remoción de HPA fue la electroremediación con NaOH 0,1 M en un 81,9 %, se planteó caracterizar el suelo para conocer en cuánto se había mejorado o afectado el suelo, para ello se tomaron algunos parámetros o características para su verificación las cuales fueron: textura, pH, materia orgánica, conductividad y capacidad de intercambio catiónico. En la Tabla 20 se pueden observar los resultados obtenidos mediante las técnicas empleadas para cada uno de los parámetros antes mencionados (Capítulo I).

Tabla 20. Resultados de la caracterización del suelo al final del tratamiento de electroremediación con NaOH 0,1 M en comparación al SL y SC inicialmente.

Parámetro	Suelo Limpio	Suelo Contaminado	Suelo Tratado
Textura	Franco Arenoso	Franco Arcilloso	Franco Arcilloso
pH	5,21 ±0,47	7,21 ±0,01	9,02 ±0,058
M.O./%	2,57 ±0,71	2,34 ±0,59	2,49 ±0,33
Conductividad/dSm ⁻¹	0,101 ±0,01	1x10 ⁻⁵ ±0,0	0,56 ±0,33
C.I.C./CmolKg ⁻¹	10,21 ±0,91	21,21 ±1,73	24,53 ±0,92

Con base en lo anterior, se denota que la textura de suelo franco arenoso mostrada por el suelo limpio, fue modificada por la presencia de hidrocarburo y caracterizada como suelo franco arcilloso. Dicha textura permaneció igual una vez efectuado el proceso de electroremediación al suelo contaminado.

En cuando a los valores de pH, es evidente que el suelo limpio mostró un pH ácido (5,21), el cual fue neutralizado al estar presente el hidrocarburo (7,21), y posteriormente, este pH se basificó (9,02) durante el proceso de electro-remediación debido al uso de NaOH 0,1 M como electrolito soporte. Sin embargo, a pesar del impacto que esto pudiera causar al sitio endémico, con el mismo sistema de electroremediación se podría neutralizar el suelo tratado para dejarlo como un suelo sano de acuerdo al concepto edafológico que se tiene.

En cuanto a la cantidad de M.O. prácticamente no hubo diferencias significativas en entre el suelo limpio, contaminado y electroremediado, lo cual elimina la posibilidad de que durante el tratamiento electroquímico esta se remueva en conjunto con el contaminante.

Este resultado es importante, ya que nos comprueba que la electroremediación de suelo ocurrió entre los poros del suelo por los procesos de electro-migración y electro-ósmosis, sin causar afecciones a la superficie de las partículas en donde se encuentra la M.O.

Respecto a los valores de conductividad, es interesante observar que al estar presente el hidrocarburo en el suelo contaminado, este parámetro disminuyó considerablemente, esto como consecuencia de que el hidrocarburo rodea las partículas de suelo y no permite la liberación de los iones contenidos entre cada partícula. Esta premisa se demuestra al obtener la conductividad del suelo electroremediado, en donde la conductividad de 1×10^{-5} dS m^{-1} del suelo contaminado se incrementa a 0,56 dS m^{-1} , es decir aproximadamente la mitad del valor obtenido con el suelo limpio (0,101 dS m^{-1}) por la adición de NaOH al sistema.

Finalmente, la C.I.C. mostró el doble de incremento al estar presente el hidrocarburo (21,21 Cmol Kg^{-1}) respecto al suelo limpio (10,21 Cmol Kg^{-1}) debido a la agregación de las partículas de suelo con los HPA, que al hacer la determinación y romper dichos agregados, se liberan los cationes ocluidos en dichos agregados. Sin embargo, al realizar la electroremediación del suelo contaminado, el valor de C.I.C. incrementa ligeramente (24,53 Cmol Kg^{-1}) respecto al suelo contaminado por la adición Na^+ por el NaOH presente, lo que sugiere que estructuralmente y en contenido de cationes la aplicación del campo eléctrico durante el tratamiento electroquímico no afecta de manera significativa la composición química del mismo.

De acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000 para evaluar la fertilidad de un suelo o la sanidad de éste incluye varios factores como pH, contenido de M.O., C.I.C., cantidad de nitrógeno inorgánico, fósforo, así como micronutrientes (Fe, Mn, Zn) y algunos metales que pueden ser contaminantes (Pb, Cd, Ni). Con los resultados anteriores de la caracterización del suelo electroremediado se puede decir que el suelo se encuentra en la media de los valores de M.O., C.I.C. y bajo para la salinidad a pesar de aumentar la conductividad del suelo a como se encontraba inicialmente, por ICP-MS se pudo observar que la cantidad de Ni es baja mientras que para el Fe es considerable, no obstante al

finalizar el tratamiento se obtuvo un valor de alcalinidad alto ($\text{pH} = 9$) que pudiera afectar al suelo; sin embargo, la zona de estudio presenta altas precipitaciones pluviales lo que acidifica el suelo naturalmente, como es el caso del SL, además se puede inducir una hidrólisis al término para ayudar la disminución o neutralización del pH del suelo, por lo que se puede decir que el suelo tratado se encuentra en un rango aceptable para su uso.

5.3.2 Comparación toxicológica de los tratamientos.

En la Tabla 21 se muestran los resultados para cada una de las muestras analizadas y su nivel de toxicidad de acuerdo al manual propio del equipo (Anexo II). Cabe señalar que las determinaciones se realizaron por duplicado.

Tabla 21. Porcentaje de toxicidad obtenido para cada extracto de grasas y aceites de la muestras de suelo.

Muestra	Toxicidad (%)
Suelo Limpio	10
Suelo Contaminado	90
Lavado de Suelo con Surfactante Tritón X-114	86
Biológico con Cultivo Sólido	31
Electroremediación con NaOH 0,1 M	40

De acuerdo a lo anterior visiblemente se puede observar que la muestra que presentó una menor toxicidad fue el suelo limpio con un porcentaje menor al 40 % lo cual de acuerdo a la referencia del equipo, por debajo de este porcentaje presenta una toxicidad baja, mientras que en un rango de 49 a 70 % es una toxicidad moderada y por encima del 70 % indica una toxicidad alta. Este último escenario lo mostró el suelo contaminado con un 90 % de toxicidad, lo que confirma la necesidad de su posterior tratamiento.

Por otra parte, evaluando la toxicidad de los extractos obtenidos con cada uno de los suelos tratados con los diferentes métodos, el tratamiento biológico presenta una toxicidad baja (31 %), el tratamiento electroquímico mostró una toxicidad moderada (40 %), y el lavado de suelo mostró una toxicidad alta (86 %) como consecuencia de la permanencia del surfactante en el sistema como se discutió en el capítulo II.

El tratamiento biológico presenta una toxicidad menor a los demás tratamientos, lo cual sugiere que los compuestos iniciales fueron degradados a compuestos con menor efecto tóxico siendo fiel a su principio (tecnología verde) a pesar de generar más compuestos

provenientes de una parcial degradación de los compuestos iniciales [35-36, 47, 83, 87-88, 115].

Mientras que el tratamiento de electroremediación se encuentra en el límite de ser considerada una toxicidad moderada puesto que los compuestos remanentes son en principio los mismos que se encontraban al inicio en el suelo contaminado pero en menor cantidad.

Por otra parte, además del análisis anterior se realizó una prueba adicional de toxicidad, la cual consistió en sembrar una semilla de frijol (*Phaseolus vulgaris L.*) en 5 g de muestra de suelo tratado por los diferentes tratamientos durante un período de 21 días, a las cuales se les agregaba diariamente 2 mL de agua para su crecimiento y estuvieron expuestas al sol. En la Figura 61 se muestra el crecimiento de la semilla de frijol para cada una de las muestras.

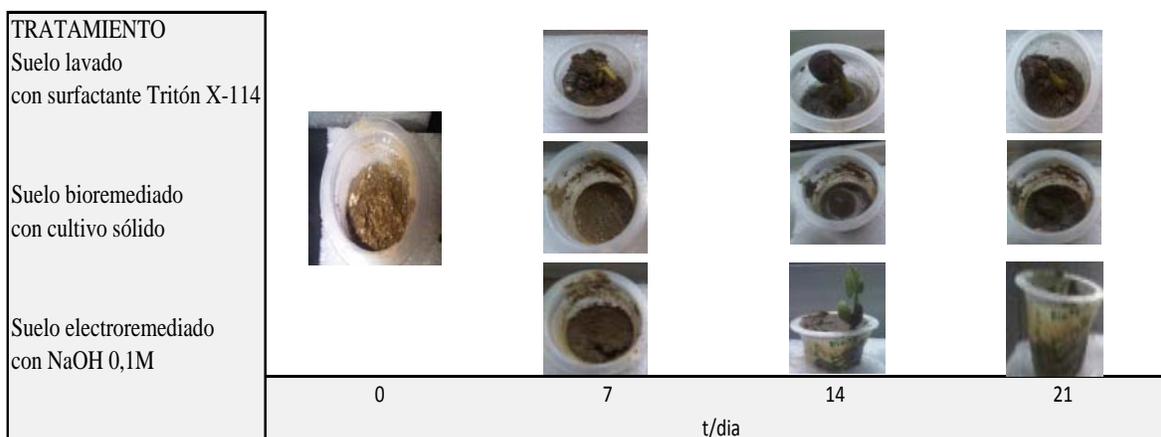


Figura 61. Imágenes fotográficas del crecimiento de la semilla de frijol en las muestras de suelo después de cada tratamiento.

En la figura anterior se puede observar que se logra un máximo crecimiento en el día 14 para la muestra de suelo tratado mediante electroremediación con NaOH 0,1 M, mientras que en el lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 el crecimiento fue menor, además de que el color de la planta era más oscuro que el generado por las semillas en el suelo electroremediado (Figura 61).

La Figura 62 también muestra el crecimiento máximo para las partes principales de la planta (raíz, tallo y hoja). Sin embargo, para el tratamiento biológico con cultivo sólido no se logró el crecimiento de la semilla, posiblemente porque hubo una competencia de micronutrientes entre los microorganismos adaptados y la semilla de frijol.

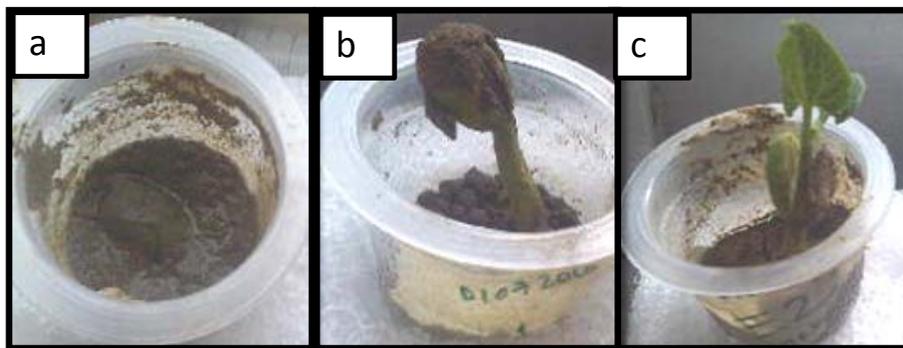


Figura 62. Imágenes fotográficas del crecimiento de la semilla de frijol para las muestras de suelo tratadas mediante: (a) tratamiento biológico con cultivo sólido, (b) lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 y (c) electroremediación con NaOH 0,1 M.

De una manera condensada la Tabla 22 muestra la comparación en cuanto al tamaño de cada una de las partes de la planta del frijol (raíz, tallo y hoja) al final de la experiencia, verificando el crecimiento mayor en el tratamiento de electroremediación como se observó en la figura anterior teniendo un crecimiento mayor de tallo y de hoja.

Tabla 22. Comparación de las medidas de tamaño de raíz, tallo y hoja de la planta de frijol para las muestras de suelo tratadas.

Suelo Tratado	Parte de la Planta				
	Raíz Tamaño (cm)	Tallo Grosor (cm)	Tallo Altura (cm)	Hoja Ancho (cm)	Hoja Altura (cm)
Lavado con surfactante Tritón X-114.	1,2	0,2	2,1	0	0
Biorremediación con cultivo sólido	0	0	0	0	0
Electroremediación con NaOH	0,8	0,2	4	0,7	1

Por lo antes expuesto, es contundente que el proceso de electroremediación mejoró las propiedades edafológicas del suelo debido a que los fenómenos electrocinéticos ayudaron a disponer los micronutrientes que requirió la semilla de frijol de especie *Phaseolus vulgaris* para su adecuado crecimiento y desarrollo, en comparación el lavado de suelo y el cultivo sólido.

5.3.3 Comparación económica de los tratamientos.

Además de comparar los tres tratamientos de acuerdo a su técnica y eficiencia de remoción del hidrocarburo en un suelo Gleysol, se realizó un estudio económico a nivel laboratorio para conocer el gasto efectuado para cada uno de ellos durante los experimentos. Para esta prueba tomaron en cuenta todos aquellos factores involucrados para realizar los tratamientos (Tabla 23). Cabe mencionar que el costo final total de cada tratamiento es para una muestra de 30 g de suelo, la cual fue utilizada para los experimentos.

Tabla 23. Costo de insumos para cada uno de los tratamientos.

Tratamiento	Insumos	Cantidad	Gasto durante los tratamientos	
			Precio (MN\$)	Costo (MN\$ gsuelo ⁻¹)
Lavado de suelo con surfactante Tritón X-114	Tritón X-114 (Sigma)	80 mL	\$846 ^{oo} /L	67,68
	Bomba	250 W	\$0.691 KWh	1,04
			Total	68,72
Bioremediación con Cultivo Sólido	NH4NO3 (Sigma)	0,059 g	\$630 ^{oo} /500g	0,07
	KH2PO4 (Sigma)	1,33 mg	\$907 ^{oo} /500g	0,002
	Compresor aire	17,6 W	\$0.691 KWh	0,02
	Incubadora (Energía)	115 W	\$0.691 KWh	28,60
	Bagazo	0,02 g	Gratis	0
	Cachaza	0,02 g	Gratis	0
		Total	28,70	
Electroremediación Con NaOH 0,1 M	NaOH	4,8 g	\$590 ^{oo} /500g	5,66
	Bomba	250 W	\$0.691 KWh	0,60
	Fuente de Poder	0,156 W	\$0.691 KWh	0,0004
	Electrodo IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	10 cm ²	\$12,95 cm ²	129,5
	Electrodo malla Ti	10 cm ²	\$2,5 cm ²	25
		Total	160,77	

La Tabla 24 nos presenta los costos así como el tiempo empleado y el porcentaje de remoción alcanzado por cada uno de los tratamientos.

Tabla 24. Costo de los tratamientos empleados para la remoción de hidrocarburo en un suelo Gleysol.

Tratamiento	Tiempo (h)	Remoción (%)	Costo (M.N. \$)	Toxicidad (%)	Toxicidad (Grado)
Lavado con Surfactante Tritón X-114.	5	11,9	62,78	86	Alto
Biorremediación con Cultivo Sólido.	360	44,4	2,74	31	Baja
Electroremediación en NaOH 0,M.	3,5	81,9	160,77	40	Moderado

Con el resultado anterior se obtiene que el gasto menor utilizado es en el tratamiento biológico con cultivo sólido ya que solo se gastan \$ 2,74 M.N. para remediar un suelo contaminado con hidrocarburo a nivel laboratorio durante este trabajo con toxicidad baja (31 %); sin embargo, el tiempo de remoción en comparación a los otros dos tratamientos es muy largo (360 h) logrando una remoción del 44,4 %.

Mientras que el lavado de suelo con surfactante presenta un costo intermedio entre los tres tratamientos de \$ 62,78 M.N., con un tiempo corto (5 h) se logra un 11,9 % de eficiencia de remoción de hidrocarburo con el inconveniente de que permanece el surfactante después del tratamiento en la matriz del suelo, lo que hace que el tratamiento presente un grado alto de toxicidad (86 %).

Por otro lado el tratamiento de electroremediación mostró un costo mayor a los anteriores de \$ 160,77 M.N., no obstante es el tratamiento que requirió el menor tiempo de remediación (3,5 h) para lograr una remoción mayor de hidrocarburo del 81,9 % con una toxicidad moderada (40 %), siendo el mayor gasto el de los materiales a emplear en el proceso los cuales también presentan tiempos de vida mayores a 5 años.

5.4 Conclusiones Preliminares.

Al realizar la comparación de los tres tratamientos de acuerdo a su técnica y eficiencia de remoción se pudo obtener que el tratamiento que mejor respuesta tuvo fue el de electroremediación con NaOH 0,1 M, el cual logró una mayor remoción (81,9 %) en menor tiempo (3,5 h) con una toxicidad moderada (40 %).

Además, la caracterización del suelo después del tratamiento electroquímico demostró que no existe una modificación de la química y física del suelo, salvo en el aumento de pH, conductividad y C.I.C. debido a la inclusión de los iones Na^+ y OH^- procedentes del electrolito soporte adicionado al suelo.

CONCLUSIONES GENERALES.

De acuerdo a los resultados de la caracterización del suelo tipo Gleysol podemos inferir que la presencia del hidrocarburo puede intervenir en la medición de los distintos parámetros físicos y químicos llegando a modificar sus valoraciones. Tal es el caso de la textura, en donde al adsorberse el hidrocarburo en la matriz y gran parte en la materia orgánica llega a formar pequeños agregados con las partículas pequeñas, las cuales cuentan con una mayor área para su sorción creando una densidad aparente, y al mismo tiempo retardando su velocidad de sedimentación. De igual forma el valor de pH se ve modificado por el hidrocarburo al obstruir el intercambio y paso de protones e iones en general presentes en las partículas del suelo, las cuales en tiempo de escorrentía son “lavadas” hacia los mantos freáticos. Además, parámetros como conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico se ven afectados al tener el hidrocarburo presente sobre las partículas del suelo, los cuales limitan la suspensión de iones solubles para su medición.

En cuanto a los diferentes tratamientos probados para la remoción de hidrocarburo en suelo contaminado:

- Para el lavado de suelo con surfactante Tritón X-114 la cantidad de M.O. y arcillas así como el tamaño de partícula fino que presenta el suelo Gleysol limitaron la remoción del contaminante y generaron una nueva contaminación por la sorción del surfactante por lo que fue el tratamiento más tóxico a pesar de que permitió el crecimiento de una semilla de frijol de especie *Phaseolus vulgaris*. Además, este tratamiento resulto medianamente económico comparado con los otros dos tratamientos.
- Para el tratamiento biológico con cultivo sólido empleando bagazo y cachaza como texturizantes y un medio para la adaptación de microorganismos lignolíticos del hongo *Aspergillus sp.* y la bacteria *Clostridium*, se logró un porcentaje de remoción de hidrocarburo de 44,43 % durante un lapso de 15 días. A pesar de que este tratamiento se encuentra limitado por el tiempo de acondicionamiento para los microorganismos y el tiempo de tratamiento, las condiciones fueron adecuadas para el proceso, el cual ofreció un mayor rendimiento que el lavado de suelo. Sin

embargo, la degradación de los hidrocarburos fue parcialmente lograda generando muchos compuestos intermediarios durante el proceso, los cuales permanecieron en el suelo al final del tratamiento sin mostrar toxicidad. A pesar de lo antes mencionado, el suelo tratado con este método fue el más barato de los tres métodos, pero no permitió el crecimiento de la *Phaseolus vulgaris* en estas condiciones de trabajo.

- En cuanto al tratamiento de electroremediación empleando 20 mA, con un flujo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ de NaOH 0,1 M y usando como ánodo al Ti | $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ y como cátodo una malla de Ti, este tratamiento logró mejorar la eficiencia de remoción del hidrocarburo (81,9 %) comparado con el lavado de suelo con Tritón X-114 (11,93 %) y la biorremediación con cultivo sólido (44,43 %). El método electroquímico se mostró favorecido al adicionar un electrolito como NaOH 0,1 M, el cual aumentó la eficiencia de remoción, ya que aumentó la conductividad del medio favoreciendo el flujo electroosmótico, lo que permitió que la remoción del hidrocarburo mejorara. Asimismo, el NaOH tiene la característica de solubilizar la materia orgánica, lo cual propicio que al contener ésta al hidrocarburo adsorbido el contaminante fuera arrastrado por el flujo hidráulico y electroosmótico, todo esto conllevó a que se lograra una remoción del 81,9 % en un tiempo de 3,5 horas. A pesar de que la electro-remediación fue el método más caro de los tres, este tratamiento generó una menor cantidad de sub-productos al final del tratamiento en comparación con los otros dos tratamientos, lo cual mostró una toxicidad moderada sin afectar las propiedades del suelo al permitir el crecimiento de una planta como fue la de semilla de frijol de especie *Phaseolus vulgaris*.

Con base en los resultados obtenidos en este tema de tesis se comprobó que la electroremediación de suelo tipo Gleysol contaminado con hidrocarburo procedente de la comunidad de Nuevo Teapa ubicada en el sureste del estado de Veracruz fue el método más costoso, pero más eficiente y eficaz con una toxicidad moderada comparado con el lavado de suelo con Tritón X-114 y la biorremediación con cultivo sólido mediante el uso de residuos agroindustriales.

REFERENCIAS.

REFERENCIAS.

1. Siebe Grabach Ch., Journal of Water Science and Technology, Vol. 32 (1996) pp. 29-34.
2. Lal R., Shukla M. K., Principles of Soil Physics, Marcel Decker, pp. 149-156, EUA 2004.
3. Doménech X., Química del suelo: el impacto de los contaminantes, Miraguano Ediciones, 3era. Ed., España 1995.
4. García Rivero M., Tesis de Doctorado: Transferencia de masa y biodegradación de hidrocarburos de un suelo intemperizado en un cultivo de suelo en suspensión, Universidad Autónoma Metropolitana, México 2003.
5. Huang C. P., Cha D., Chang J.-H. y Qiang Zh., Electrochemical Process for in-situ Treatment of Contaminated Soils, Delaware (2001).
6. Clarke R. L., 189th Meeting Electrochemical. Society, Los Angeles (1996) 534.
7. De la Rosa-Pérez D. A., Teutli-León Ma. M. y Ramírez-Islas M. E., Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo, Int. Contaminación Ambiental v.23 n.3 México.
8. Torres L.G., Lemus X., Iturbide R., Do the characteristics of crude oil in contaminated soils affect its removal by washing?, Land Contamination & Reclamation (2007) 15 (4).
9. Torres L.G., Climent M., Saquelares J., Bandala E.R., Urquiza G., Iturbide R., Characterization and treatability of a contaminated soil from an oil exploration zone, Int. J. Environmental Sci. Tech., (2007) 4 (3) pp. 311-322.

10. Torres L.G., Orantes J.L, Iturbide R., Critical micellar concentrations for three surfactants and their diesel-removal efficiencies in petroleum-contaminated soils, *Environmental Geosciences*, v.10, no.1, pp. 28-36.
11. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Reporte contaminación en México, 2002.
12. Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, Reporte contaminación en México, 2002.
13. Pemex. Reforma Energética. Transporte, almacenamiento y distribución. Obtenido de <http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=137&catID=12060>. Fecha de ingreso noviembre de 2008.
14. Cortón E., Viale A., Solucionando grandes problemas ambientales con la ayuda de pequeños amigos: las técnicas de biorremediación, *Rev. Ecosistemas* (2006) 15 (3).
15. Howe-Grant M., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 21, EUA 1996.
16. Viñas Canals M., Tesis de Doctorado: Biorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos: caracterización microbiológica, química y ecotoxicológica, Universitat de Barcelona, España 2005.
17. Conte P.; Zena A.; Pilidis G.; Piccolo A. Increased retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils induced by soil treatment with humic substances. *Environmental Pollution*, 112 (2001) pp. 27-31.
18. Vives I., Grímalt J. O., Guitart R., Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y la salud humana, *Apuntes de Ciencia y Tecnología* 3 (2001) pp. 45-50.
19. Wise D., Tarantolo D., Cichon E., Inyang H., Stottmeister U., *Bioremediation of contaminated soils*, Marcel Dekker inc. 2000 pp. 357-364.

20. Chaudry G.R., Biological degradation and bioremediation of toxic chemicals, Dioscorides Publisher, EUA 1994.
21. Rogers S. W, Ong S. K., Kjartanson B. H., Golchin J., Stenback G. A., Natural attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sites, Review, Practice Periodical Of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste Management, Volume 6, (2002) pp. 141-155.
22. Scullion J., Remediatin polluted soils, Naturwissenschaften, Springer-Verlag 93 (2006) pp. 51–65.
23. Volke Sepúlveda T. L., Velasco Trejo J. A., Biodegradación de hidrocarburos del petróleo en suelos intemperizados mediante composteo, México 2003.
24. Jorgensen K.S., Puustinen J., Suortti A.M., Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting biopiles, Enviromental Pollution 107 (2000) pp. 245-254.
25. Baker K. H., Bioremediation of Surface and subsurface soils, Bioremediation (1994) pp.. 209 - 212.
26. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil; a review, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) pp. 682-689.
27. Schick M. J. Ed.; Marcel Dekker: Nonionic surfactants: Physical Chemistry, New York, 1 (1987) p. 160.
28. Rosen M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena; Wiley Interscience: New York,(1978) p. 304.

29. Premauro E. Pellizetti E., Handbook Colloids Surfaces. 48, (1990) 198.
30. Gan S., Lau E.V., Ng H.K., Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Journal of Hazardous Materials v. 172 (2009) pp. 532-549.
31. Zhu L., Zhou W., Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactante PAHs system, Environmental Pollution, 152 (2008) pp. 130-137.
32. Jin D., Jiang X., Jing X., Ou Z., Effects of concentration, head group, and structure of surfactants on the degradation of phenanthrene, J. Hazardous Materials v. 144 (2007) p. 2151.
33. Alcántara M. T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M. A., PAH's soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment, J. Hazardous Materials v. 166 (2009) pp. 462-468.
34. Karagunduz A., Gezer A., Karasuloglu G., Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils, Science of the Total Enviroment v.385 (2007) pp. 1-11.
35. Pandey A., Soccol C., Nigam P., Brand D., Mohan R., Roussos S., Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, Biochemical Engineering. J. v.6 (2009) p.153.
36. Pandey, A., Soccol, C., Nigam, P., and Soccol V., Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse, Bioresource Technology v. 74, (2000) pp. 69-80.

37. Alexander D.H., Mc Daniel, John J., Concepts and models of inorganic chemistry, John Wiley & Sons Editorial, 2nd Ed. EUA 1982.
38. Scelza R., Rao M.A., Gianfreda L., Effects of compost and of bacterial cells on the decontamination and the chemical and biological properties of an agricultural soil artificially contaminated with phenanthrene, *Soil Biology and Biochemistry* v.39 (2007) pp. 1303-1317.
39. Beaudin N., Caron R.F., Legros R., Ramsay J., Ramsay B., Identification of the key factors affecting composting of a weathered hydrocarbon-contaminated soil, *Biodegradation* v.10 (1999) pp. 127-133.
40. Zhang Y., Wong T.N., Yang Ch., Tiow Ooi K., Electroosmotic flow in irregular shape microchannels, *Int. J. of Engineering Science* v.43 (2005) pp. 1450-1463.
41. Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P., Electrokinetic soil remediation — critical overview, *The Science of the Total Environment* v.289 (2002) pp. 97-121.
42. Murillo Rivera B., Tesis de Maestría: Diseño y construcción de un dispositivo para evaluar y caracterizar la electrorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México 2006.
43. Labastida Nuñez I., Barrón Santos F.J., Tesis de Licenciatura: Electrorremediación de suelos contaminados por hidrocarburos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México 2005.
44. Saichek R.E., Reddy K. R., Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil, *Chemosphere* v.51 (2003) pp. 273-287.

45. Saval, B. S., Acciones para la Remediación de Suelos en México. Segundo Minisimposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería. UNAM, México 1995.
46. Ayllon T. T., Chavez J. F., México: sus recursos naturales y su población. Ed. Limusa Segunda Edición. México 1994.
47. Moreno C.M., González Becerra A., Blanco Santos M.J., Tratamientos biológicos de suelos contaminados: contaminación por hidrocarburos. Aplicaciones de hongos, Re. Iberoamericana Micol. v.21 (2004) pp. 103-120.
48. Ansorena Miner J., El suelo en la agricultura y el medio ambiente (I): composición y propiedades físicas del suelo, Sustrai, España 1994.
49. Levine E., Washburne J., Investigación de suelos, GLOBE, EUA 1997.
50. Gutiérrez M.C., Zavala C., Rasgos hidromórficos de suelos tropicales contaminados con hidrocarburos, Terra Latinoamericana v. 20 (2002) pp. 101-111.
51. Martínez G. A. J., Oropeza G. M. T., Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Área de Electroquímica Remediación Electroquímica de Suelos Contaminados con Hidrocarburos. Memorias del XVII Congreso de Sociedad Mexicana de Electroquímica 2002.
52. Suelo. Suelo Gleysol. <http://es.wikipedia.org/wiki/Gleysol>. Fecha de ingreso septiembre de 2010.
53. Suelo. Suelo Gleysol. <http://es.wikipedia.org/wiki/Gleysol>. Fecha de ingreso septiembre de 2010.

54. Departamento de edafología y química agrícola Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Suelos. Clasificación edafológica. Suelo Gleysol. <http://edafologia.ugr.es/carto/tema02/faoclas.htm>. Fecha de ingreso septiembre de 2009.
55. Departamento de edafología y química agrícola Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Suelos. Textura. <http://edafologia.ugr.es/introeda/tema04/text.htm#anchor618597>. Fecha de ingreso septiembre de 2010.
56. Suelo. Textura del suelo. http://es.wikipedia.org/wiki/Textura_del_suelo. Fecha de ingreso septiembre de 2010.
57. Norma Oficial Mexicana. NOM-021-RECNAT-2000.
58. Sánchez Pérez S., Manual de técnicas para la caracterización del suelo”. México 2000.
59. Ciencia y Tecnología. Investigación y Desarrollo Tecnológico. Suelos. pH del suelo. <http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2007/04/02/62776>. Fecha de ingreso septiembre de 2010.
60. Stevenson F.J., Cole M.A., Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients, Editorial John Wiley & Sons, Inc. 2a. Edición, Canadá (1999).
61. Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España Unidad docente e investigadora de la Facultad de Ciencias. Suelo. Materia orgánica. <http://edafologia.ugr.es/introeda/tema02/prop.htm>. Fecha de ingreso septiembre 2010.
62. Revista Terralia. Suelos. Materia orgánica. <http://www.terralia.com/revista8/pagina18.htm>. Fecha de ingreso septiembre 2010.

63. Porta J., López-Acevedo M., Poch R.M., Introducción a la edafología: Uso y protección de suelos. Ed. Mundi-Prensa. 2da. Edición. España 2008.
64. Departamento Edafología. Universidad de la Pampa. Argentina. Capacidad de intercambio catiónico.
<http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/cap%20de%20int%20cat.htm>. Fecha de ingreso septiembre 2010.
65. Suelo. Capacidad de intercambio catiónico.
http://es.wikipedia.org/wiki/Capacidad_de_intercambio_cati%C3%B3nico. Fecha de ingreso septiembre 2010.
66. Norma Oficial Mexicana. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.
67. Skoog D.A.; West D.M., Análisis instrumental, Ed. Interamericana, México 1986.
68. Universidad de Madrid España. Técnicas analíticas. ICP-MS.
http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html. Fecha de ingreso octubre de 2010.
69. Inductively coupled plasma mass spectrometry. ICP.
http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry.
Fecha de ingreso octubre de 2010.
70. Norma Oficial Mexicana. NOM-138-SEMARNAT/SS-2003.
71. Norma Técnica Mexicana. NMX-AA-134-SCFI-2006.
72. Ramirez Delgado V., Tesis de Maestría: Caracterización y posterior remediación electro-cinética de suelo tipo vertisol pélico contaminado con hidrocarburo procedente de una zona industrial, Centro de Investigación y Desarrollo en

- Electroquímica S.C., México 2010.
73. Castellanos Pérez D., Tesis de Licenciatura: Electro-remediación de suelo contaminado con hidrocarburo en presencia de surfactante Tritón X-114, Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica S.C., México 2010.
74. Textos científicos UNAM. Química orgánica. Disolventes. http://organica1.pquim.unam.mx/qo1/MO-CAP6.htm#_Toc476483867. Fecha de ingreso septiembre de 2010.
75. Alcántara M. T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M.A., PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment, *J. of Hazardous Materials* v.166 (2009) pp.462-468.
76. Zhou W., Zhu L., Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactantePAHs system, *Environmental Pollution* v.147 (2007) pp.66-73.
77. Zhang G., Hu H., Sun W., Ni J., Sorption of Triton X-100 on soil organic matter fractions: Kinetics and isotherms. *J. of Environmental Sciences* v.21 (2009) pp. 795-800.
78. Laha S., Tansel B., Ussawarujikulchai A., Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review, *J. of Environmental Management* v. 90 (2009) pp.95-100.
79. Alquilfenoles etoxilados. Instituto Nacional de Ecología. Datos de identificación. Propiedades físicas y químicas. Destino en el ambiente. Toxicidad para los organismos y medio ambiente. <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/Alquilfenoles%20etoxilados.pdf>. Fecha de ingreso noviembre de 2010.

80. Crawford R.L., Bioremediation, Prokaryotes (2006) pp. 850-863.
81. Hickman Z.A., Reid B.J., Increased microbial catabolic activity in diesel contaminated soil following addition of earthworms (*Dendrobaena veneta*) and compost, *Soil Biology & Biochemistry* v. 40 (2008) pp. 2970-2976.
82. Laine M.M., Jørgensen K.S., Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil, *Applied and Environmental Microbiology* (1996) pp.1507-1513.
83. Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Brand D., Mohan R., Roussos S., Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses, *Biochemical Engineering J.* v. 6 (2000) pp.153-162.
84. Barragan-Huerta B.E., Costa-Perez C., Peralta-Cruz J., Barrera-Cortes J., Esparza-García F., Rodríguez-Vázquez R., Biodegradation of organochlorine pesticides by bacteria grown in microniches of the porous structure of green bean coffee, *International Biodegradation & Biodegradation* v. 59 (2007) pp. 239-244.
85. Cuevas-Díaz M.C., Rojas-Avelizapa N., Poggio-Varaldo H., Esparza-García, F., Rodríguez-Vázquez R., Remoción de hidrocarburos totales de petróleo utilizando cultivo sólido. XVI Congreso Chileno de Ingeniería Química 2005. Cookson, J.T. (1995). *Bioremediation Engineering design and application*. Mc Graw-Hill. U.S.A.
86. Cales-Morales G.B., Rosaldo-Santiago J., Roa-Luna M., Nieto-Péña M.L., Robelo-Grajales G., Ramos-Morales R., Cruz-Sánchez S., Roldán-Martín A., Cuevas-Díaz M.C., Effect of filter cake and coffee husk with B vitamin in the degradation of petroleum hydrocarbons, Universidad Veracruzana Campus Coatzacoalcos, México 2009.

87. Cookson, J.T. (1995). *Bioremediation Engineering design and application*. McGraw-Hill. U.S.A.
88. García-Torres R., Rios-Leal E., Martínez-Toledo Á., Ramos-Morales F.R., Cruz-Sánchez J.S., Cuevas-Díaz M.C., Uso de cachaza y bagazo de caña de azúcar en la remoción de hidrocarburos en suelo contaminado, *Rev. Int. Contaminación Ambiental* v. 27 (2011) pp. 31-39.
89. Sikdar S.K., Irvine R., Pothuluri J.V., Nawaz M., Cerniglia C.E., In *bioremediation: principles and practice. Biodegradation technology development*. Technomic Pub. Co., EUA 1998.
90. Vázquez M.V., Hernández-Luis F., Benjumea D., Grandoso D., Lemus M., Arbelo C.D., Electrokinetic determination of the buffer capacity of Andisols, *Science of the Total Environment* v.378 (2007) pp. 214-217.
91. Braida W., Christodoulatos Ch., Ogundipe A., Dermatas D., O'Connor G., Electrokinetic treatment of firing ranges containing tungsten-contaminated soils, Center for Environmental Systems. Stevens Institute of Technology, USA. 2007.
92. Long Cang, Dong-Mei Zhou, Akram N. Alshwabkeh, Hai-Feng Chen, Effects of sodium hypochlorite and high pH buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the functional diversity of soil microbial community, *J. of Hazardous Materials* v.142 (2007) pp. 111-117.
93. Zhemin Shen, Xuejun Chen, Jinping Jia, Liya Qu, Wenhua Wang, Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes, *Environmental Pollution* v.150 (2007) pp. 193-199.

94. Sung-Woo Park, Jae-Young Lee, Jung-Seok Yang, Kyoung-Jo Kim, Kitae Baek, Electrokinetic remediation of contaminated soil with waste-lubricant oils and zinc, *J. of Hazardous Materials* v.169 (2009) pp. 1168-1172.
95. Yanqing C., QIAN Y. y Zucheng W., Electrochemical treatment technologies of o-chlorophenol, *Process Safety and Environmental Protection* v.83 (2005), pp. 178–183.
96. Molina G., Palestina V., Piedras J., Tesis de Licenciatura: Recuperación electrocinética de hidrocarburos sorbidos en suelos contaminados, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México 2004.
97. Teutli León M.M., Tesis de Doctorado: Modelación matemática de la remediación electroquímica de suelos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México 2003.
98. Vázquez M.V., Hernández-Luis F., Grandoso D., Arbelo C.D., Study of the electrical resistance of andisol subjected to electro-remediation treatment, *Portugaliae Electrochimica Acta* v.22 (2004) pp. 399-410.
99. Martínez Gilbón A.J., Tesis de Licenciatura: Electroremediación de suelos contaminados con hidrocarburos, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México 2001.
100. Murillo-Rivera B., Labastida I., Barrón J., Oropeza-Guzman M.T., González I., Teutli-Leon M.M.M., Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation, *Electrochimica Acta* v.54 (2009) pp. 2119-2124.

101. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R., pH regulation as a method of intensification of soil electroremediation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v.306 (2007) pp. 171-179.
102. Bockris J., Reddy A., *Modern Electrochemistry* Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, EUA 2002.
103. Chang J.H., Qiang Z., Huang Ch.P., Ellis A.V., Phenanthrene removal in unsaturated soils treated by electrokinetics with different surfactants—Triton X-100 and rhamnolipid, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2009).
104. Page M.M., Page Ch. L., Electroremediation of contaminated soils, *J. of Environmental Engineering* v.128 (2002) pp. 208-220.
105. Kim J., Effects of electric field directions on surfactant enhanced electrokinetic remediation of diesel-contaminated sand column, *J. of Environmental Science and Health* v.60 (1999) pp. 371-380.
106. Gueneau Jean P., Tesis Doctoral: Production and Study of a Ti/TiO₂/Noble Metal Anode, Universidad Libre de Bruselas, Departamento de ciencias de los materiales y electroquímica, Bélgica 2003.
107. Molera P., Metales resistentes a la corrosión, Maracombo Ediciones, España 1990, p. 87.
108. Wang X., Yuan X., Hou Z., Miao J., Zhu H., Song Ch., Effect of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on microbial biomass C and enzymatic activities in soil, *European Journal of Soil Biology* v.45 (2009) pp.370-375.

109. Guha S., Jaffe P., Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants, *Environmental Science Technology* v.30 (1996) pp. 605-611.
110. Capotorti G., Digianvincenzo P., Cesti P., Bernardi A., Guglielmetti G., Pyrene and benzo(a)pyrene metabolism by an *Aspergillus terreus* strain isolated from a polycyclic aromatic hydrocarbons polluted soil, *Biodegradation* v.15 (2004) pp.78-85.
111. Wu Y.R., He T.T., Lun J.S., Maskaoui K., Huang T.W., Hu Z., Removal of Benzo[a]pyrene by a fungus *Aspergillus sp.* BAP14, *World J. Microbial Biotechnology* v.25 (2009) pp. 1395-1401.
112. Biswal B.K., Tiwari S.N., Mukherji S., Biodegradation of oil in oily sludges from steel mills, *Bioresource Technology* v.100 (2009) pp.1700-1703.
113. Aguilar M., Sáez J., Lloréns, M., Soler A. y Ortuño J, Tratamiento físico-químico de aguas residuales; coagulación-floculación, Universidad de Murcia, España (2002), pp. 32.
114. Tran L.H., Drogui P., Mercier G., Blais J.F., Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode, *J. of Hazardous Materials* v.164 (2009) pp. 1118-1129.
115. Romaniuk R., Brandt J.F., Rios P.R., Giuffré Lidia, Atenuación natural y remediación inducida en suelos contaminados con hidrocarburos, *Ci. Suelo* v.25 (2007) pp. 139-149.

ANEXOS.

ANEXO I. Determinación del área de los electrodos.

Durante el tratamiento el uso de electrodos de malla de Ti (ánodo y cátodo), se presentó el inconveniente que al aplicar voltajes por encima de 20 V, las reacciones de electrólisis causaron en el material empleado como ánodo se formara una capa de óxido originando una baja en su tiempo de vida útil haciéndolo ineficiente para el tratamiento (Figura 7,12), es por eso que se emplearon distintos materiales para su uso como ánodo durante el proceso. Para determinar el área de los materiales se empleó la técnica de capacitancia mediante voltamperometría cíclica (Anexo I) obteniéndose los valores de la Tabla 7,1

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo. Con el objeto de aumentar la polarización, los electrodos de trabajo en voltamperometría son micro electrodos que tienen áreas superficiales como máximo de unos milímetros cuadrados, además utiliza consumo mínimo de analito.

En voltamperometría, se aplica a una celda electroquímica, que contiene un micro electrodo, una señal de excitación que es un potencial variable. Esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en la que se basa este método. La celda consta de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y también un exceso de un electrolito no reactivo llamado electrolito soporte. Uno de los electrodos es el micro electrodo, o electrodo de trabajo, cuyo potencial se varía linealmente con el tiempo. Sus dimensiones son de tamaño reducido con el objeto de exaltar su tendencia a ser polarizado. El segundo electrodo es un electrodo de referencia (normalmente uno de calomelanos saturado o de plata/cloruro de plata) cuyo potencial permanece constante durante el experimento. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar, que normalmente es una espiral de alambre de platino o una piscina de mercurio, que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente de la señal a través de la disolución al micro electrodo.

La fuente de la señal es un generador de potencial de barrido lineal. Un equipo que se usa para hacer el barrido lineal es el potenciostato galvanostato. Los microelectrodos utilizados en voltamperometría tienen una gran variedad de configuraciones y formas. A menudo, son pequeños discos planos de un conductor montado a presión en unas varillas de material inerte como Teflón o Kel-F que llevan incorporado un alambre de contacto. El conductor puede ser un metal inerte, como platino u oro, grafito pirolítico o carbón vítreo, un semiconductor como estaño u óxido de indio, o un metal recubierto con una película de mercurio. El intervalo de potenciales en el que estos electrodos pueden ser utilizados en disoluciones acuosas varía y depende no sólo del material del electrodo, sino también de la composición de la disolución en la que está sumergido. Generalmente, las limitaciones de los potenciales positivos están provocadas por las elevadas intensidades de corriente que se desarrollan debido a la oxidación del agua para dar oxígeno molecular. Los límites negativos son debidos a la reducción del agua dando hidrógeno.

Dependiendo del programa de potencial empleado existen diferentes técnicas voltamperométricas, técnicas de corriente continua y técnicas pulsadas. Para esta práctica utilizamos voltamperometría cíclica.

➤ **Voltamperometría cíclica.**

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, entre otras. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones. Es una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor denominado E_f .

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Figura A,1. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de

oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.



Figura A,1. Variación del potencial respecto al tiempo.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}), respectivamente. En la Figura A,2 se muestra una disposición típica empleada para esta técnica.

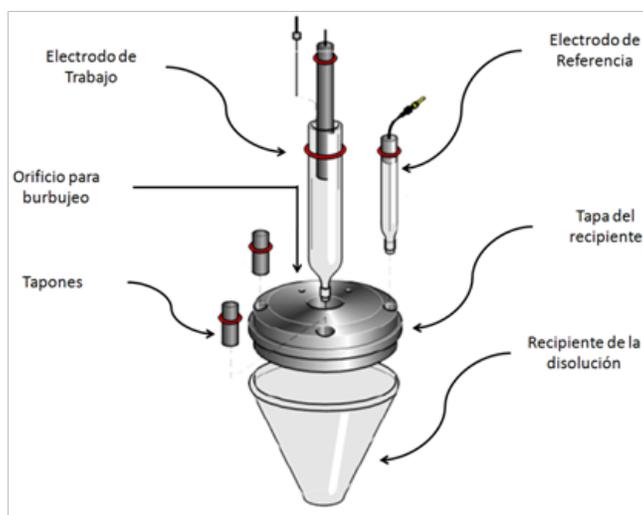


Figura A,2. Celda electroquímica.

Para la determinación del área de los distintos materiales a emplear como electrodos se llevó a cabo pruebas de voltamperometría cíclica utilizando un potenciostato BAS Epsilon y una celda de vidrio con tres electrodos: electrodo de referencia de Ag|AgCl saturado con KCl, un alambre de Ti como electrodo auxiliar y placas de distintos materiales a evaluar como electrodos de trabajo.

El área se obtuvo mediante la determinación de la capacitancia de los materiales a diferentes velocidades de barrido de potencial (v) de 20 a 200 mVs^{-1} utilizando como electrolito soporte KCl 0,1M. La Figura A,3 presenta la respuesta para esta técnica a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} para el electrodo de $\text{Ti|IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$.

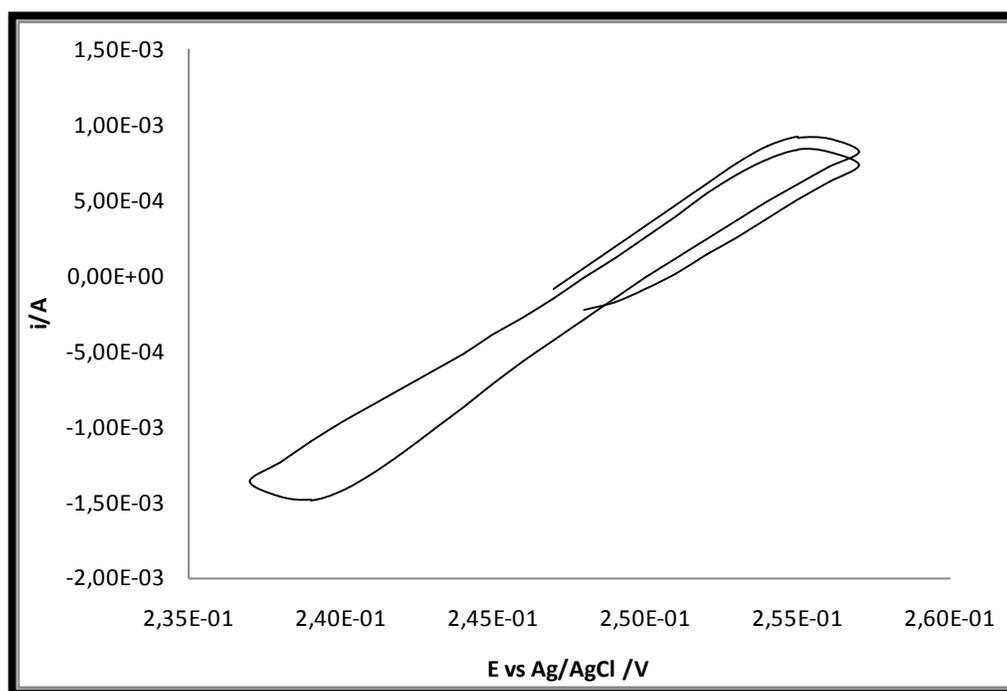


Figura A,3. Voltamperograma ciclo experimental a una $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ para el material de $\text{Ti|IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$.

De la figura anterior podemos obtener los valores necesarios para así determinar el área de cada material de electrodo. Para ello a cada velocidad de barrido se toma el valor de corriente de tanto anódico como catódico (i_a e i_c) y se calcula la corriente de pico (i_{cp}) mediante la siguiente ecuación (Ec. A,1):

$$i_{cp} = \frac{|i_a + i_c|}{2} \dots\dots\dots(\text{Ec. A,1})$$

Posteriormente se grafican los valores de v vs i_{cp} para obtener ~~una~~ línea recta de esta relación, como se muestra en la Figura A,4; de acuerdo a la pendiente obtenida, se calcula el valor del área real (Ec. A,2).

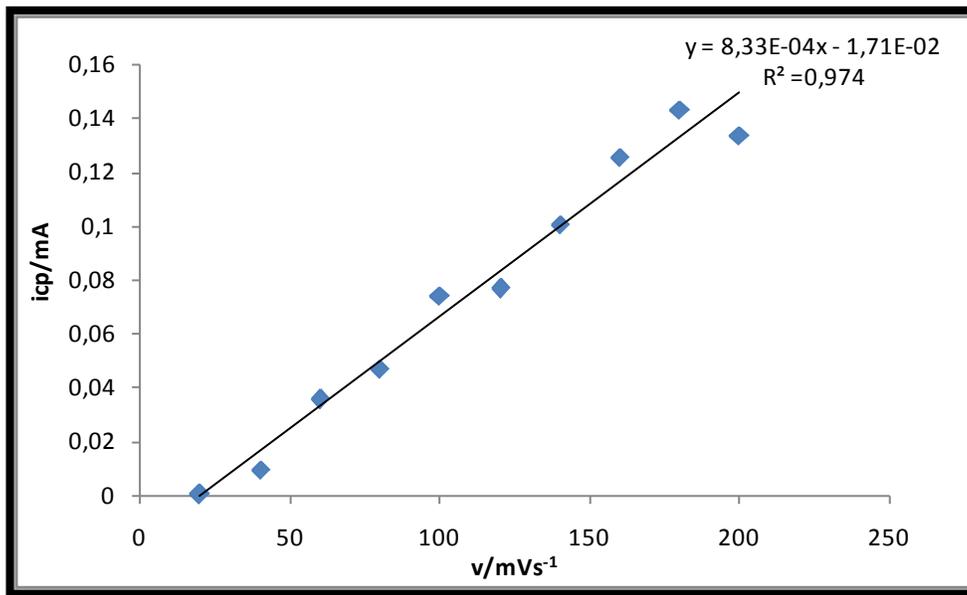


Figura A,3. Gráfica v vs i_{cp} .

$$A = \frac{m}{f} \dots\dots\dots(\text{Ec. A,2})$$

donde:

A = área real.

m = valor de la pendiente.

f = factor para electrodos rugosos.

ANEXO II. Determinación de toxicidad Deltatox.

El sistema Deltatox es un método de prueba, rápido que sirve para la detección de toxicidad. La metodología del sistema se basa en la utilización de un analizador de gran sensibilidad (luminómetro) y bacterias luminiscentes (*Vibrio fischer*). El luminómetro compara la medición de una muestra mediante la luz producida por las bacterias con un control (reactivo blanco).

La medición del porcentaje de luz perdida o ganada es un indicador de la inhibición o estimulación metabólica en el organismo de prueba lo que implica el relativo porcentaje de la toxicidad de la muestra.

➤ Procedimiento de prueba B-Tox para muestra de alta toxicidad.

Este método es utilizado para muestras en donde se espera una “alta” toxicidad (p. ej. Muestras como drenaje o influentes de plantas de tratamiento de aguas residuales).

- Coloque los viales en los huecos A1 y A2 del Rack de viales.
- Reconstituya el vial del reactivo SOLO Microtox utilizando 2,5 mL del diluyente Microtox.
- Ponga el Reactivo reconstituido en un vial.
- Mezcle el reactivo 3-4 veces utilizando la pipeta de 500 μ L.
- Agregue 1000 μ L de Reactivo reconstituido dentro de dos viales en A1 y A2.
- Espere 15 minutos.
- Sin un vial encienda el equipo y presione START. Espere a que el equipo caliente. Durante este tiempo el instrumento crea y abre un récord. La pantalla entonces muestra: Inserte el vial de control.
- Inserte el vial (A1), cierre la tapa y presione la tecla READ para tomar la lectura del control.
- Remueva el vial A1 y coloque el vial de control A2 dentro de la cámara de muestra. Cierre y presione READ.

- Presione STOP, remueva el vial A2 del Delta Tox. Espere por 5:00 min para leer.
- Inmediatamente agregue 10 μ L de muestra al vial A2. Mezcle el contenido con un giro. A la cuenta regresiva de 5 minutos sonará una alarma indicando que “Inserte el vial de control”.
- Inserte el A1 dentro de la cámara de muestra. Cierre la tapa y presione READ. Remueva el vial del equipo.
- La pantalla mostrará “Inserte el vial 1”. Inserte el vial A2 (vial de muestra), cierre la tapa y presione READ.
- Delta Tox automáticamente mostrará el % de luz perdida o ganada “Luz (perdida o ganada) = xxx%”.
- Presione STOP para regresar a la pantalla por default.

➤ **Interpretación y precisión de los datos.**

- Dependiendo del tipo de muestra y nivel de toxicidad, el análisis de muestras ambientales o químicas con el Sistema Delta Tox, los procedimientos mostrarán, ya sea % de ganancia de luz o % de pérdida de luz.
- La cantidad de % de pérdida de luz (un indicio de la inhibición metabólica en el organismo probado) indica el grado de toxicidad de la muestra. Por ejemplo, un 49% de pérdida de luz y un 75% de pérdida de luz indica de un moderado a un alto nivel de toxicidad de la muestra.
- La cantidad del % de luz ganada (un indicio del incremento de la actividad en el organismo probado), lo que muestra el grado de estimulación luminosa y la biorreactividad. Por ejemplo, una ganancia de luz del 18% y 52% indican de un bajo a un alto nivel de estimulación.

ANEXO III. ICP-MS.

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos.

Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, etc, en un área de muestra de hasta 50 μm .

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrometro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer) (Figura A,4).

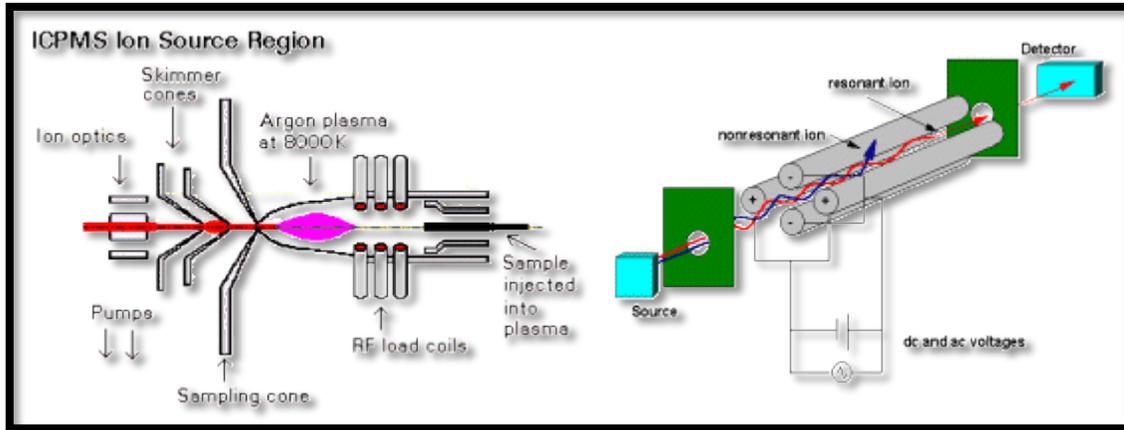


Figura A,4. A la izquierda vemos un esquema del sistema de ionización por plasma (ICP).
A la derecha vemos el analizador cuadrupolar (MS).